

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-146247

(43)Date of publication of application : 06.06.1997

(51)Int.Cl.	G03C 8/40
	G03C 1/42
	G03C 1/498
	G03C 1/795
	G03C 7/00
	G03C 7/30
	G03C 7/46
	G06T 1/00
	H04N 1/00
	H04N 1/04

(21)Application number : 08-182551

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 11.07.1996

(72)Inventor : MATSUMOTO KAZUHIKO
ISHIKAWA SHUNICHI

(30)Priority

Priority number : 07268045 Priority date : 22.09.1995 Priority country : JP

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a color print on a photographic photosensitive material which can be used for both of projection exposure and digital processing by an easy processing method.

SOLUTION: A photosensitive material having at least three kinds of photosensitive layers on a supporting body is exposed to light for an image and developed to form a color image of at least three colors. The photosensitive layers contain at least photosensitive silver halide, binder, and dye-donating coupler and these layers have different spectral sensitivity region and hue of the dye produced by the dye-donating coupler from others. Then the image information is converted into optical or electric information without removing the silver halide or developed silver remaining on the photosensitive material. Then a color image is formed on another printing material according to the converted information.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-146247

(43) 公開日 平成9年(1997)6月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 8/40	5 0 5		G 0 3 C 8/40	5 0 5
1/42			1/42	
1/498	5 0 2		1/498	5 0 2
1/795			1/795	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 59 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-182551

(22) 出願日 平成8年(1996)7月11日

(31) 優先権主張番号 特願平7-268045

(32) 優先日 平7(1995)9月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 松本 和彦

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 石川 俊一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】より簡易な処理法を用い、投影露光にもデジタル処理にも用いることのできる撮影用感光材料によってカラープリントを得る新規な方法を提供すること。

【解決手段】支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び色素供与性カプラーを含み、その分光感度領域及び前記色素供与体から形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料を像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、及び現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別のプリント材料にカラー画像を得る画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、および色素供与性カプラーを含み、その感光波長領域及び前記色素供与性カプラーから形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【請求項2】 請求項1において、感光材料の支持体が透明支持体であり、現像後に色素供与性カプラーから形成される3色の色素の極大吸収波長において、感光材料の透過濃度が、 D_{min} が2.0以下、 D_{max} が4.0以下であり、かつ、 $D_{max}-D_{min}$ が1.0以上であることを特徴とする感光材料を用いる、画像形成方法。

【請求項3】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性カプラー、およびこの色素供与性カプラーと反応して色素を形成しうる現像主薬を含み、その感光波長領域及び前記色素供与体から形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【請求項4】 請求項3において、感光材料の支持体が透明支持体であり、現像後に色素供与性カプラーから形成される3色の色素の極大吸収波長における透過濃度が、 D_{min} が2.0以下、 D_{max} が4.0以下、及び $D_{max}-D_{min}$ が1.0以上色素の濃度であることを特徴とする感光材料を用いる、画像形成方法。

【請求項5】 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性カプラー、およびこの色素供与性カプラーと反応して色素を形成しうる現像主薬を含み、その感光波長領域及び前記色素供与体から形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層および、現像処理時に消色又は除去される染料を含有する層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【請求項6】 請求項5において、現像処理温度が60℃～150℃である熱現像方式であることを特徴とする、画像形成方法。

【請求項7】 請求項3、5又は6において、該感光材料が、支持体が透明支持体である撮影用感光材料であることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、撮影用感光材料からカラープリントを得る新規な方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 コンベンショナルカラー写真として知られている方法において、撮影用カラー感光材料（いわゆるカラーネガ）は通常青色光を記録してイエロー画像を形成する層、緑色光を記録してマゼンタ画像を形成する層、赤色光を記録してシアン画像を形成する層、を含み、現像処理の際に、露光によって形成された潜像を含有するハロゲン化銀粒子を銀に還元する過程で現像主薬が酸化され、その酸化体と色素供与性カプラーとの反応（カップリング反応）により色素画像を形成する。未現像のハロゲン化銀および現像銀は現像処理工程に引き続く漂白定着工程で除去され、得られたネガの色素画像を投影してカラープリント感光材料に露光し、カラープリント材料に同様の現像、漂白定着工程を施してカラープリントが得られる。また、いわゆるカラーネガ感材においては、3種の感光性層の分光感度差を付けるためのフィルター用途のコロイド銀や染料、アンチハレーションの目的で微粒子の銀あるいは、染料が感光材料中に含有されるが、これらのうち、コロイド銀等の金属銀は漂白処理工程で除去される。上記カラーネガに含まれる画像情報を光電的に読み取ったのち、画像処理を行って記録用の画像情報とし、この画像情報によって他のプリント材料にカラー画像を得る方法も知られている。特に上記の画像情報をデジタル信号とし、それに応じて変調した記録光によってカラーペーパー等の感光材料に走査露光して仕上がりプリントとするデジタルフォトリソグラフィーの開発が進んでおり、その例は、特開平7-15593号等に記載されている。上記のように画像情報をデジタル信号に変換する場合、原理的には基になる画像情報は色素画像である必要はない。例えばEP526,931号公報では一層が銀像のみからなる系が記載されており、更に特開平6-266066号公報では3層とも色材を含まず、残存ハロゲン化銀及び現像銀の情報を読み取る方法が記載されている。

【0003】 近年、現像処理の迅速化や処理廃液の地球環境に与える影響を低減する目的で、現像主薬を含む発色現像液を使用せず、発色現像主薬を感光材料中に内蔵し、アクチベーター処理と呼ばれる現像主薬を含まない処理液で現像を行う方法が、特開昭57-14939号、特開平7-134355号、特公昭44-18670号に提案されている。例えば特開平5-257225号には、発色現像主薬として広く用いられているパラフェニレンジアミン誘導体を、安定な形で内蔵し現像処理時には活性化するいわゆるプレンカーサー化して発色現像に用いる方式が開示されている。いずれの方法も、発色現像処理後、漂白、定着工程で処理し現像銀と未現像のハロゲン化銀とを除去して色素画像を利用する方法であ

る。

【0004】一方、ハロゲン化銀を用いた感光材料の処理方法として、熱現像を用いた簡易迅速な方法が開示されている。その例としては3M社のドライシルバー、富士写真フイルム(株)社のピクトログラフィー、ピクトロスタートといった商品が知られている。しかし前者は、白黒感光材料であり、また後者は感光材料から受像材料に色素を転写させるカラープリント材料である。また、スルホニルヒドラゾン誘導体の発色現像主薬を感材に内蔵し、熱現像により生成する発色色素を銀像と共に利用する方法が米国特許第4,430,420号等に記載されているが、モノクロの感光材料であり、熱現像による撮影用カラー感光材料は知られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】コンベンショナルカラー写真の処理方法は上述したように繁雑であり、より簡易な方法が望まれるし、漂白工程、定着工程に用いる薬液の廃棄が必要である。また、EP526,931号、特開平6-266066号公報に記載されている方法は処理が簡易化されているが、デジタル画像処理が前提であり、従来のようにカラーペーパー等に直接投影露光することはできない。従って、本発明の目的は、より簡易な処理法を用い、投影露光にもデジタル処理にも用いることのできる、撮影用感光材料からカラープリントを得る新規な方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、以下の手段によって達成された。

(1) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び色素供与性カプラーを含み、その感光波長領域及び前記色素供与性カプラーから形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、及び現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料にカラー画像を得る画像形成方法。

【0007】(2) 上記(1)において、感光材料の支持体が透明支持体であり、現像後に色素供与性カプラーから形成される3色の色素の極大吸収波長において、感光材料の透過濃度が、 D_{min} が2.0以下、 D_{max} が4.0以下であり、かつ、 $D_{max}-D_{min}$ が1.0以上であることを特徴とする感光材料を用いる、画像形成方法。

【0008】(3) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性カプラー、およびこの色素供与性カプラーと反応して色素を形成しうる現像主薬を含み、その感光波長領域及び前記色素供与体から形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化

銀、現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【0009】(4) 上記(3)において、感光材料の支持体が透明支持体であり、現像後に色素供与性カプラーから形成される3色の色素の極大吸収波長における透過濃度が、 D_{min} が2.0以下、 D_{max} が4.0以下、及び $D_{max}-D_{min}$ が1.0以上色素の濃度であることを特徴とする感光材料を用いる、画像形成方法。

【0010】(5) 支持体上に、少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、色素供与性カプラー、およびこの色素供与性カプラーと反応して色素を形成しうる現像主薬を含み、その感光波長領域及び前記色素供与体から形成される色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層および、現像処理時に消色又は除去される染料を含有する層を有する感光材料を、像様露光、現像処理により少なくとも3色の色画像を形成後、残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することなく、その画像情報を光学的情報または電気的情報に変換し、その情報に基づいて別の記録材料上にカラー画像を得る画像形成方法。

【0011】(6) 上記(5)において、現像処理温度が60℃～150℃である熱現像方式であることを特徴とする、画像形成方法。

【0012】(7) 上記(3)、(5)又は(6)において、該感光材料が、支持体が透明支持体である撮影用感光材料であることを特徴とする画像形成方法によって達成された。

【0013】

【発明の実施の形態】感光材料を露光、現像によって得られたカラー色像を基に、ハロゲン化銀と現像銀を共に残したままカラーペーパー等に投影露光する態様は知られていない。そして、本発明者の研究によれば、現像後の3色の色素の極大吸収波長における透過 D_{min} が2.0以下、 D_{max} が4.0以下、及び $D_{max}-D_{min}$ が1.0以上の場合は粒状、シャープネス、色再現共にほぼ問題のない良好なプリントが得られることが判明した。従来の撮影用感光材料を漂白、定着処理しない場合は、塗布ハロゲン化銀量が多いことおよびアンチハレーションあるいはイラジエーション防止染料、コロイド銀、フィルター染料等が残存するため D_{min} 、 D_{max} が上記の値を超えるため、カラーペーパー等に露光する光量が増えるので、露光時のプリントアウトの影響が大きくなる。また、いわゆるカラーネガ感材に必要なイラジエーション防止染料、フィルター染料、アンチハレーション染料は処理後に残存すると画像情報の D_{min} 、 D_{max} を不要に大きくするので、現像処理工程で除去されることが好ましい。

【0014】本発明においては、現像銀の画像情報を含む色画像の情報を光学的情報または電気的情報に変換するが、光電的に読み取ってデジタル信号に変換しても良い。この読み取りを透過光の濃度測定で行う場合、現像

銀の濃度より色素の極大吸収波長における色素濃度が3倍以上あることが望ましい。また、ハロゲン化銀は色像形成に必要な理論量より5倍以上用いることにより、未露光部と露光部の濃度差がもとの濃度の20%以下になるようにすることが望ましい。また、ハロゲン化銀及び現像銀の濃度は合わせて2.0以下が好ましい。以上の条件が満たされた場合、読み取った信号から画像処理により、原画像を忠実に再現できる。従来の撮影用感光材料を漂白、定着しない場合は、読み取る際のスキャナーノイズが大きくなり、画質が著しく劣化するため実質的に読み取りは不可能である。なお、この場合の出力材料は感光材料でなくても良く、例えば昇華型感熱転写材料、インクジェット材料、フルカラー直接感熱記録材料、カラーCRT、カラーLCD等でも良いが、熱現像のカラープリント材料、例えば富士写真フイルム(株)のPICTOGRAPHY3000に出力すると、簡易でかつ良好な画質のプリント画像が得られる。また、デジタル画像信号は任意に加工編集できるので、撮影した画像を自由に修正、変形、加工して出力できる。

【0015】本発明においては、ハロゲン化銀の現像処理として、露光済の感光材料を塩基あるいは塩基と還元剤を含む液に通して行っても良いが、現像温度が60℃以上150℃以下である熱現像方式が好ましい。この場合、得られたカラーネガの画像情報をデジタル信号に変換し、上記の熱現像感光材料でプリントすると、コンベンショナルカラー写真で使用する処理液は一切使用することなく、撮影から、プリントまで行える。また、富士写真フイルム(株)のPICTROSTAT330を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に読み取って出力しても、処理液を一切使用することなく、撮影から、プリントまで行える。

【0016】本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光グラセトを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表層が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよく、またエピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていても良い。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、特開平1-167,743号、同4-223,463号記載のように単分散乳剤を混合し、階調を調節する方法が好ましく用いられる。粒子サイズは0.1~2 μm 、特に0.2~1.5 μm が好ましい。ハロゲン化銀粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、高アスペクト比の平板状のような変則的な結晶系を有するもの、双晶面のような結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合系その他のいずれでもよい。具体的には、米国特許第4,500,626号第5

0欄、同4,628,021号、リサーチ・ディスクロージャー誌(以下RDと略記する)No.17,029(1978年)、同No.17,643(1978年12月)22~23頁、同No.18,716(1979年11月)648頁、同No.307,105(1989年11月)863~865頁、特開昭62-253,159号、同64-13,546号、特開平2-236,546号、同3-110,555号およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P.Glafkides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプス社刊(G.F.Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプス社刊(V.L.Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)等に記載されている方法を用いて調整したハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

【0017】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤を調整する過程で、過剰の塩を除去するいわゆる脱塩を行うことが好ましい。このための手段として、ゼラチンをゲル化させて行うヌーデル水洗法を用いても良く、また多価アニオンより成る無機塩類(例えば硫酸ナトリウム)、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸ナトリウム)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法を用いても良い。沈降法が好ましく用いられる。

【0018】本発明で使用する感光性ハロゲン化銀乳剤は、種々の目的でイリジウム、ロジウム、白金、カドミウム、亜鉛、タリウム、鉛、鉄、オスミウムなどの重金属含有させても良い。これらの化合物は、単独で用いても良いしまた2種以上組み合わせ用いてもよい。添加量は、使用する目的によるが一般的には、ハロゲン化銀1モルあたり 10^{-9} ~ 10^{-3} モル程度である。また含有させる時には、粒子は均一に入れてもよいし、また粒子の内部や表面に局在させてもよい。具体的には、特開平2-236,542号、同1-116,637号、特願平4-126,629号等に記載の乳剤が好ましく用いられる。

【0019】本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子形成段階において、ハロゲン化銀溶剤としてロダン塩、アンモニア、4置換チオ尿素化合物や特公昭47-11,386号記載の有機チオエーテル誘導体または特開昭53-144,319号に記載されている含硫黄化合物等を用いることができる。

【0020】その他の条件については、前記のグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテ社刊(P.Glafkides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカル

ブンス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルブンス社刊 (V. L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)等の記載を参照すれば良い。すなわち酸性法、中性法、アンモニア法のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせのいずれを用いてもよい。単分散乳剤を得るためには、同時混合法が好ましく用いられる。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる逆混合法も用いることができる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ、いわゆるコントロールダブルジェット法も用いることができる。

【0021】また、粒子成長を速めるために、添加する銀塩およびハロゲン塩の添加濃度、添加量、添加速度を上昇させてもよい(特開昭55-142, 329号、同55-158, 124号、米国特許第3, 650, 757号等)。さらに反応液の攪拌方法は、公知のいずれの攪拌方法でもよい。またハロゲン化銀粒子形成中の反応液の温度、pHは目的に応じてどのように設定してもよい。好ましいpH範囲は2.2~7.0、より好ましくは2.5~6.0である。

【0022】感光性ハロゲン化銀乳剤は通常は化学増感されたハロゲン化銀乳剤である。本発明の感光性ハロゲン化銀乳剤の化学増感には、通常型感光材料用乳剤で公知の硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法などのカルコゲン増感法、金、白金、パラジウムなどを用いる貴金属増感法および還元増感法などを単独または組合わせて用いることができる(例えば特開平3-110, 555号、特願平4-75, 798号など)。これらの化学増感を含む素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253, 159号)。また後掲するかぶり防止剤を化学増感終了後に添加することができる。具体的には、特開平5-45, 833号、特開昭62-40, 446号記載の方法を用いることができる。化学増感時のpHは好ましくは5.3~10.5、より好まし

くは5.5~8.5であり、pAgは好ましくは6.0~10.5、より好ましくは6.8~9.0である。本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗設量は、銀換算1mgないし10g/m²の範囲である。

【0023】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀に緑感性、赤感性、赤外感性の感色性を持たせるためには、感光性ハロゲン化銀乳剤をメチン色素類その他によって分光増感する。また、必須に応じて青感性乳剤に青色領域の分光増感を施してもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキノール色素が包含される。具体的には、米国特許第4, 617, 257号、特開昭59-180, 550号、同64-13, 546号、特開平5-45, 828号、同5-45, 834号などに記載の増感色素が挙げられる。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感や分光増感の波長調節の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3, 615, 641号、特開昭63-23, 145号等に記載のもの)。これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4, 183, 756号、同4, 225, 666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。またこれらの増感色素や強色増感剤は、メタノールなどの有機溶媒の溶液、ゼラチンなどの分散物あるいは界面活性剤の1液で添加すればよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当り10⁻⁸ないし10⁻²モル程度である。

【0024】このような工程で使用される添加剤および本発明に使用できる公知の写真用添加剤は、前記のRD No. 17, 643, 同No. 18, 716および同No. 307, 105に記載されており、その該当箇所を下記の表にまとめる。

添加剤の種類	RD 17 6 4 3	RD 18 7 1 6	RD 30 7 1 0 5
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁
強色増感剤		~649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	648頁右欄	868頁
5. カブリ防止剤	24~26頁	649頁右欄	868~870頁
安定剤			
6. 光吸収剤	25~26頁	649頁右欄	873頁
フィルター染料		~650頁左欄	
紫外線吸収剤			
7. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
8. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁

9. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
10. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
11. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
12. スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
13. マット剤			878～879頁

【0025】本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。このような有機金属塩の中で、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また米国特許第4,775,613号記載のアセチン銀も有用である。有機銀塩は、2種以上を併用してもよい。以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり0.01～10モル、好ましくは0.01～1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で0.05～10 g/m²、好ましくは0.1～4 g/m²が適当である。

【0026】感光材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては前記のリサーチ・ディスクロージャーおよび特開昭64-13,546号の(71)頁～(75)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等の蛋白質またはセルロース誘導体、澱粉、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類のような天然化合物とポリビニールアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体等の合成高分子化合物が挙げられる。また、米国特許第4,960,681号、特開昭62-245,260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO₃M (Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルL-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせることもできる。特にゼラチンと上記バインダーの組み合わせが好ましい、またゼラチンは、種々の目的に応じて石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、カルシウムなどの含有量を減らしたいわゆる脱灰ゼラチンから選択すれば良く、組み合わせる事も好ましい。本発明において、バインダーの塗布量は1m²あたり1g以上20g以下が好ましく、特に2g以上10g以下にするのが適当である。

【0027】本発明に使用できる色素供与性カプラーは4当量カプラーでも、2当量カプラーでもよい。また、耐拡散性基がポリマー鎖をなしていてもよい。カプラー

の具体例は、T.H. James 「The Theory of the Photographic Process」第4版291～334頁、および354～361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号、特願平6-270700号、同6-307049号、同6-312380号等に詳しく記載されている。

【0028】また、以下のようなカプラーを用いることが好ましい。

イエローカプラー：EP502,424A号の式

(I)、(II)で表わされるカプラー：EP513,496A号の式(1)、(2)で表わされるカプラー、特願平4-134523号の請求項1の一般式(I)で表わされるカプラー：US5,066,576号のカラム1の45、55行の一般式Dで表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式Dで表わされるカプラー：EP498,38A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー、EP447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー、US4,476,219のカラム7の36、58行の式(I)～(IV)で表わされるカプラー。

マゼンタカプラー：特開平3-39737号、特願平4-234120号、特願平4-36917号、特開平4-3626号に記載のカプラー。

シアンカプラー：特開平4-204843号、特開平4-43345号、特願平4-23633号。

ポリマーカプラー：特開平2-44345号。

【0029】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US4,366,237号、GB2,125,570号、EP96,570号、DE3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0030】また、この感光材料には、以下のような機能性カプラーを含有しても良い。発色色素の不要な吸収を補正するためのカプラーは、EP456,257A1号に記載のイエローカラーシアンカプラー、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラー、US4,833,069号に記載のマゼンタカラーシアンカプラー、US4,837,136号の(2)、WO92/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマス

キングカブラー（特に36-45頁の例示化合物）、現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物残渣を放出する化合物（カブラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP378, 236A1号の11頁に記載の式(I)～(IV)で表わされる化合物、EP436, 938A2号の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物、特願平4-134523号の式(I)で表わされる化合物、EP440, 195A2の5, 6頁に記載の式(I)(II)(III)で表わされる化合物、特願平4-325564号の請求項1の式

(I)で表わされる化合物ーリガンド放出化合物、US4, 555, 478号のクネーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物。本発明において、カブラーの含有量としては、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 2\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0031】本発明の感光材料では、現像時間の短縮、感度の向上、画像濃度の向上等の目的で、銀現像によって生成した酸化体が前述のカブラーとカップリングして色素を生成する事の出来る発色現像主薬を内蔵する態様が好ましい。この場合、米国特許第3, 531, 256号の、p-フェニレンジアミン類現像主薬とフェノールまたは活性メチンカブラー、同第3, 761, 270号の、p-アミノフェノール系現像主薬と活性メチンカブラーの組合せを使用することが出来る。米国特許第4, 021, 240号、特開昭60-128438号等に記載されているようなスルホンアミドフェノールと4当量カブラーの組合せは、感光材料に内蔵する場合、生保存に優れており、好ましい組合せである。発色現像主薬を内蔵する場合は、発色現像主薬のブレカーサーを用いても良い。例えば、US3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、US3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924記載のアルドール化合物、US3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0032】また、特願平7-180, 568号に記載のスルホンアミドフェノール系主薬、特願平7-49287号、同7-63572号に記載のヒドラジン系主薬とカブラーの組合せも、本発明の感光材料に使用するのに好ましい。

【0033】耐拡散性の現像主薬を使用する場合には、耐拡散性現像主薬と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および/または電子伝達剤ブレカーサーを組合せて用いることができる。特に好ましくは、前記米国特許第5, 139, 919号、欧州特許公開第418, 743号記載のものが用いられる。また特開平2-230, 143号、同2-235, 044号記載のように安定に層中に導入する方法が好ましく用いられる。電子伝達剤またはその

ブレカーサーは、前記した現像主薬またはそのブレカーサーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのブレカーサーはその移動性が耐拡散性の現像主薬（電子供与体）より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はアミノフェノール類である。また特開平3-160, 443号記載のような電子供与体ブレカーサーも好ましく用いられる。さらに中間層や保護層に混色防止、色再現改善など種々の目的で種々の還元剤を用いることができる。具体的には、欧州特許公開第524, 649号、同357, 040号、特開平4-249, 245号、同2-46, 450号、特開昭63-186, 240号記載の還元剤が好ましく用いられる。また特公平3-63, 733号、特開平1-150, 135号、同2-46, 450号、同2-64, 634号、同3-43, 735号、欧州特許公開第451, 833号記載のような現像抑制剤放出還元剤化合物も用いられる。

【0034】さらに、熱現像感光材料にする場合は、現像主薬を内蔵する態様が特に好ましい。その場合、用いられる現像主薬としては熱現像感光材料の分野で知られているものを用いることができる。また、それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱的作用により還元性を発現する現像主薬ブレカーサーも用いることができる。その他、下記の様な還元剤を感材に内蔵しても良い。本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4, 500, 626号の第49～50欄、同4, 839, 272号、同4, 330, 617号、同4, 590, 152号、同5, 017, 454号、同5, 139, 919号、特開昭60-140, 335号の第(17)～(18)頁、同57-40, 245号、同56-138, 736号、同59-178, 458号、同59-53, 831号、同59-182, 449号、同59-182, 450号、同60-119, 555号、同60-128, 436号、同60-128, 439号、同60-198, 540号、同60-181, 742号、同61-259, 253号、同62-244, 044号、同62-131, 253号、同62-131, 256号、同64-13, 546号の第(40)～(57)頁、特開平1-120, 553号、欧州特許第220, 746A2号の第78～96頁等に記載の還元剤や還元剤ブレカーサーがある。また、米国特許第3, 039, 869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いることができる。熱現像感光材料にする場合は、現像主薬あるいは還元剤は、後述する処理シートに内蔵しても良いが、感光材料に内蔵しても良い。本発明に於いては現像主薬および、還元剤の総添加量は銀1モルに対して0.01～20モル、特に好ましくは0.1～10モルである。

【0035】カブラー、現像主薬、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤は米国特許第2, 322, 027号記載

の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、米国特許第4,555,470号、同4,536,466号、同4,536,467号、同4,587,206号、同4,555,476号、同4,599,296号、特公平3-62,256号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃～160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。またこれら色素供与性化合物、耐拡散性還元剤、高沸点有機溶媒などは2種以上併用することができる。高沸点有機溶媒の量は用いられる疎水性添加剤1gに対して10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g～0.1gである。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。特公昭51-39,853号、特開昭51-59,943号に記載されている重合物による分散法や特開昭62-30,242号等に記載されている微粒子分散物にして添加する方法も使用できる。水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157,636号の第(37)～(38)頁、前記のリサーチ・ディスクロージャー記載の界面活性剤として挙げたものを使うことができる。また、特願平5-204325号、同6-19247号、西独公開特許第1,932,299A号記載のリン酸エステル型界面活性剤も使用できる。本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51～52欄に記載されている。

【0036】本発明の感光材料は、分光感度及び発色色素の色相が互いに異なる少なくとも3種の感光層を含む。それぞれの感光層は、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層に分けられていても良い。また、上記3種の感光層は好ましくは青色光、緑色光、及び赤色光のいずれかに感光する層である。この配列順は、一般的には支持体側から順に赤色感光性層、緑色感光性層、青色感光性層の順である。ただし、目的に応じ、これとは別の配列をとっても良い。例えば特開平7-152129号の162欄に記載されているような配列でも良い。本発明においては、ハロゲン化銀と色素供与性カプラー及び現像主薬は同一層に含まれていても良いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば現像主薬を含む層とハロゲン化銀を含む層とを別層にすると感材の生保存性の向上がはかれる。各層の分光感度及びカプラーの色相の関係は任意であるが、赤色感光性層にシアンカプラー、緑色感光性層にマゼンタカプラー、青色感光性層にイエローカプラーを用いると、従来のカラーペーパー等

に直接投影露光できる。感光材料には、上記のハロゲン化銀乳剤層の間および最上層、最下層には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層などの各種の非感光性層を設けても良く、支持体の反対側にはバック層などの種々の補助層を設けることができる。具体的には、上記特許記載のような層構成、米国特許第5,051,335号記載のような下塗り層、特開平1-167,838号、特開昭61-20,943号記載のような固体顔料を有する中間層、特開平1-120,553号、同5-34,884号、同2-64,634号記載のような還元剤やDIR化合物を有する中間層、米国特許第5,017,454号、同5,139,919号、特開平2-235,044号記載のような電子伝達剤を有する中間層、特開平4-249,245号記載のような還元剤を有する保護層またはこれらを組み合わせた層などを設けることができる。

【0037】黄色フィルター層、アンチハレーション層に用いる事の出来る染料としては、現像時に消色、あるいは溶出し、処理後の濃度に寄与しないものが好ましい。黄色フィルター層、アンチハレーション層の染料が現像時に消色あるいは除去されるとは、処理後に残存する染料の量が、塗布直前の1/3以下、好ましくは1/10以下となることであり、現像時に染料の成分が感材から溶出あるいは処理材料中に転写しても良いし、現像時に反応して無色の化合物に変わっても良い。

【0038】本発明の感光材料中に使用できる染料としては、公知の染料を用いることができる。例えば、現像液のアルカリに溶解する染料や、現像液中の成分、亜硫酸イオンや主薬、アルカリと反応して消色するタイプの染料も用いることができる。具体的には、欧州特許公開EP549,489A号記載の染料や、特開平7-152129号のExF2～6の染料が挙げられる。特開平8-101487号に記載されているような、固体分散した染料を用いることもできる。この染料は、感光材料が、処理液で現像される場合にも用いることができるが、感光材料が後述する処理シートを用いて熟現像する場合に特に好ましい。また、媒染剤とバインダーに染料を媒染させておくことも出来る。この場合媒染剤と染料は写真分野で公知のものを用いることが出来、US4,50,626号第58～59欄や、特開昭61-88256号32～41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を上げることができる。また、還元剤と反応して拡散性色素を放出する化合物と還元剤を用い、現像時のアルカリで可動性色素を放出させ、処理液に溶出あるいは、処理シートに転写除去させることもできる。具体的には、米国特許第4,559,290号、同4,783,396号、欧州特許第220,746A2号、公開技報87-6119号に記載されている他、特開平8-101487号の段落番号0080～0081に記載されている。

【0039】消色するロイコ染料などを用いることもでき、具体的には特開平1-150、132号に有機酸金属塩の顕色剤によりあらかじめ発色させておいたロイコ色素を含むハロゲン化銀感光材料が開示されている。ロイコ色素と顕色剤錯体は熱あるいはアルカリ剤と反応して消色するため、本発明において感光材料が熱現像を行う場合には、このロイコ色素と顕色剤の組み合わせが好ましい。ロイコ色素は、公知のものが利用でき、森賀、吉田「染料と薬品」9、84頁（化成品工業協会）、「新版染料便覧」242頁（丸善、1970）、R. Garner「Reports on the Progress of Appl. Chem」56、199頁（1971）、「染料と薬品」19、230頁（化成品工業協会、1974）、「色材」62、288頁（1989）、「染色工業」32、208等に記載がある。顕色剤としては、酸性白土系顕色剤、フェノールホルムアルデヒド樹脂の他、有機酸の金属塩が好ましく用いられる。有機酸の金属塩としてはサリチル酸類の金属塩、フェノールサリチル酸ホルムアルデヒド樹脂の金属塩、ロダン塩、キサントゲン酸塩の金属塩等が有用であり、金属としては特に亜鉛が好ましい。上記の顕色剤のうち、油性のサリチル酸亜鉛塩については、米国特許第3、864、146号、同4、046、941号各明細書、及び特公昭52-1327号公報等に記載されたものを用いることができる。本発明において、染料、特に現像処理時に消色又は除去される染料の使用量は、光学濃度で約1になるように $1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、 $10\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ がより好ましい。

【0040】本発明の感光材料は硬膜剤で硬膜されていることが好ましい。硬膜剤の例としては米国特許第4、678、739号第41欄、同4、791、042号、特開昭59-116、655号、同62-245、261号、同61-18、942号、特開平4-218、044号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒドなど）、アジジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤、ビニルスルホン系硬膜剤（N、N'-エチレンジアミン（ビニルスルホンアセタミド）エタンなど）、N-メチロール系硬膜剤（ジメチロール尿素など）、ほう酸、メタほう酸あるいは高分子硬膜剤（特開昭62-234、157号などに記載の化合物）が挙げられる。これらの硬膜剤は、親水性バインダー1gあたり0.001~1g、好ましくは0.005~0.5gが用いられる。

【0041】感光材料には、種々のカブリ防止剤または写真安定剤およびそれらのブレンダーを使用することができる。その具体例としては、前記リサーチ・ディスクロージャー、米国特許第5、089、378号、同4、500、627号、同4、614、702号、特開昭64-13、564号(7)~(9)頁、(57)~(71)頁および(81)~(97)頁、米国特許第4、775、610号、

同4、626、500号、同4、983、494号、特開昭62-174、747号、同62-239、148号、特開平1-150、135号、同2-110、557号、同2-178、650号、RD17、643号（1978年）(24)~(25)頁等記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は、銀1モルあたり $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルが好ましく、さらに $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく用いられる。

【0042】本発明の感光材料を、露光後、現像する方法としては、熱現像、現像主薬を感光材料に内蔵してアルカリ処理液で現像するアクチベーター法、および現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法がある。本発明においては、現像処理により色画像を形成した後は残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することはない。ここでいう色画像形成後に残存するハロゲン化銀、現像銀を除去することはないとは、現像工程後に付加的にハロゲン化銀、現像銀を除去する工程（例えば漂白工程、定着工程、漂白定着工程）を有しないことである。

【0043】感光材料の加熱処理は当該技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、例えば、写真工学の基礎（1979年、コロナ社発行）の553頁~555頁、1978年4月発行映像情報40頁、Neblett's Handbook of Photography and Reprography 7th Ed. (Van Nostrand and Reinhold Company)の32~33頁、米国特許第3、152、904号、同第3、301、678号、同第3、392、020号、同第3、457、075号、英国特許第1、131、108号、同第1、167、777号およびリサーチ・ディスクロージャー誌1978年6月号9~15頁（RD-17029）に記載されている。

【0044】アクチベーター処理とは、発色現像主薬を感光材料の中に内蔵させておき、発色現像主薬を含まない処理液で現像処理を行う処理方法をさしている。この場合の処理液は通常の現像処理液成分に含まれている発色現像主薬を含まないことが特徴で、その他の成分（例えばアルカリ、補助現像主薬など）を含んでいても良い。アクチベーター処理については欧州特許第545、491A1号、同第565、165A1号などの公知文献に例示されている。

【0045】現像主薬／塩基を含む処理液で現像する方法は、RD. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載されている。本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例及び好ましい例としてはEP556700Aの28頁43~52行目に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物は目

的に応じ2種以上併用することもできる。発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N、N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリメタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレンジアミン、ジエチレンジアミンのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレンジアミン、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を添加する。発色現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気と接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。処理槽での写真処理液と空気との接触による処理効果は、開口率(=[処理液と空気との接触面積 cm^2]÷[処理液の容量 cm^3])で評価することができる。この開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82032号に記載された可動蓋を設ける方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率は、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において低減することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温、高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることができる。

【0046】次に本発明においてアクチベーター処理の場合に用いられる処理素材および処理方法について詳細に説明する。本発明において、感光材料は現像(銀現像/内蔵発色現像主薬のクロス酸化)、および水洗または安定化処理される。また水洗または安定化処理後、アルカリ付与などの発色増強のための処理も施される場合がある。

【0047】本発明で感光材料をアクチベーター処理液を用いて現像処理する際、ハロゲン化銀の現像主薬として機能し、および/または銀現像で生じる現像主薬酸化体が感光材料中に内蔵してある発色現像主薬をクロス酸化する機能を有する化合物(補助現像主薬)を用いることが好ましい。好ましくはピラゾリドン類、ジヒドロキシベンゼン類、シダクトン類およびアミノフェノール類が用いられ、特に好ましくはピラゾリドン類が用いられる。これらの化合物は現像液に添加しても良いが、感材に内蔵することが好ましい。

【0048】ピラゾリドン類としては1-フェニル-3-ピラゾリドン類が好ましく、1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4, 4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-メチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-5-フェニル-3-ピラゾリドン、1-p-トリル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-p-クロロフェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-4, 4-ジメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-アセチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-2-ヒドロキシメチル-5-フェニル-3-ピラゾリドン、1-(2-クロロフェニル)-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリドンなどがある。

【0049】ジヒドロキシベンゼン類としては、ハイドロキノン、クロロハイドロキノン、ブロムハイドロキノン、イソプロピルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2, 3-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジクロロハイドロキノン、2, 5-ジメチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホン酸カリウム等がある。

【0050】シダクトン類としては、N-メチル-p-アミノフェノール、N-(β-ヒドロキシエチル)-p-アミノフェノール、N-(4-ヒドロキシフェニル)グリシン、2-メチル-p-アミノフェノールなどがある。

【0051】これら化合物は通常単独で用いるが、現像およびクロス酸化活性を高めるために2種以上併用して用いることも好ましい。これら化合物の現像液中での使用量は 2.5×10^{-4} モル/リットル~0.2モル/リットル、好ましくは0.0025モル/リットル~0.1モル/リットル、さらに好ましくは0.001モル/

リットル～0.05モル/リットルである。

【0052】本発明の現像液に用いられる保恒剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、ヒドロキシルアミン・硫酸塩があり、使用量としては0.1モル/リットル以下、好ましくは0.001～0.02モル/リットルの範囲で用いられる場合がある。感光材料に高塩化銀乳剤を使用する場合には、上記化合物は0.001モル/リットル以下、好ましくはまったく含有されていないこともある。

【0053】本発明では、前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンに替えて有機保恒剤を含有することが好ましい。ここで有機保恒剤とは、現像液に添加することで前記現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指す。すなわち、現像主薬の空気などによる酸化を防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でもヒドロキシルアミン誘導体（ヒドロキシルアミンを除く）、ヒドロキサム酸類、ヒドラジン類、フェノール類、 α -ヒドロキシケトン類、 α -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、4級アンモニウム類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは特開昭63-4235号、同63-5341号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-46454号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同第2,494,903号、特公昭48-30496号などに記載されている。その他の保恒剤として特開昭57-44148号および同57-53749号に記載の各種金属類、特開昭59-180588号記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号記載のポリエチンイミン類、米国特許第3,746,544号等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物などを必要に応じて含有してもよい。特に特開平4-97355号631頁～632頁に記載のアルカノールアミン類および同特許627頁～630頁に記載のジアルキルヒドロキシルアミンを含有することが好ましい。さらに、ジアルキルヒドロキシルアミン類および/またはヒドラジン誘導体とアルカノールアミンとを併用して使用すること、または欧州特許第530,921A1号に記載のジアルキルヒドロキシルアミンとグリシンに代表される α -アミノ酸を併用することも好ましい。

【0054】これらの化合物の使用量は、現像液1リットル当たり、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルである。

【0055】本発明において現像液中に塩素イオン、臭

素イオンやヨウ素イオンなどのハロゲンイオンが含有される。特に高塩化銀乳剤を使用する場合には、塩素イオンを $3.5 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ モル/リットル含有することが好ましく、より好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1}$ モル/リットルであり、および/または臭素イオンを $0.5 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モル/リットル含有することが好ましく、より好ましくは $3.0 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル/リットルである。ここでハライドは現像液中に直接添加されても良く、現像処理中に感光材料から現像液中に溶出してもよい。

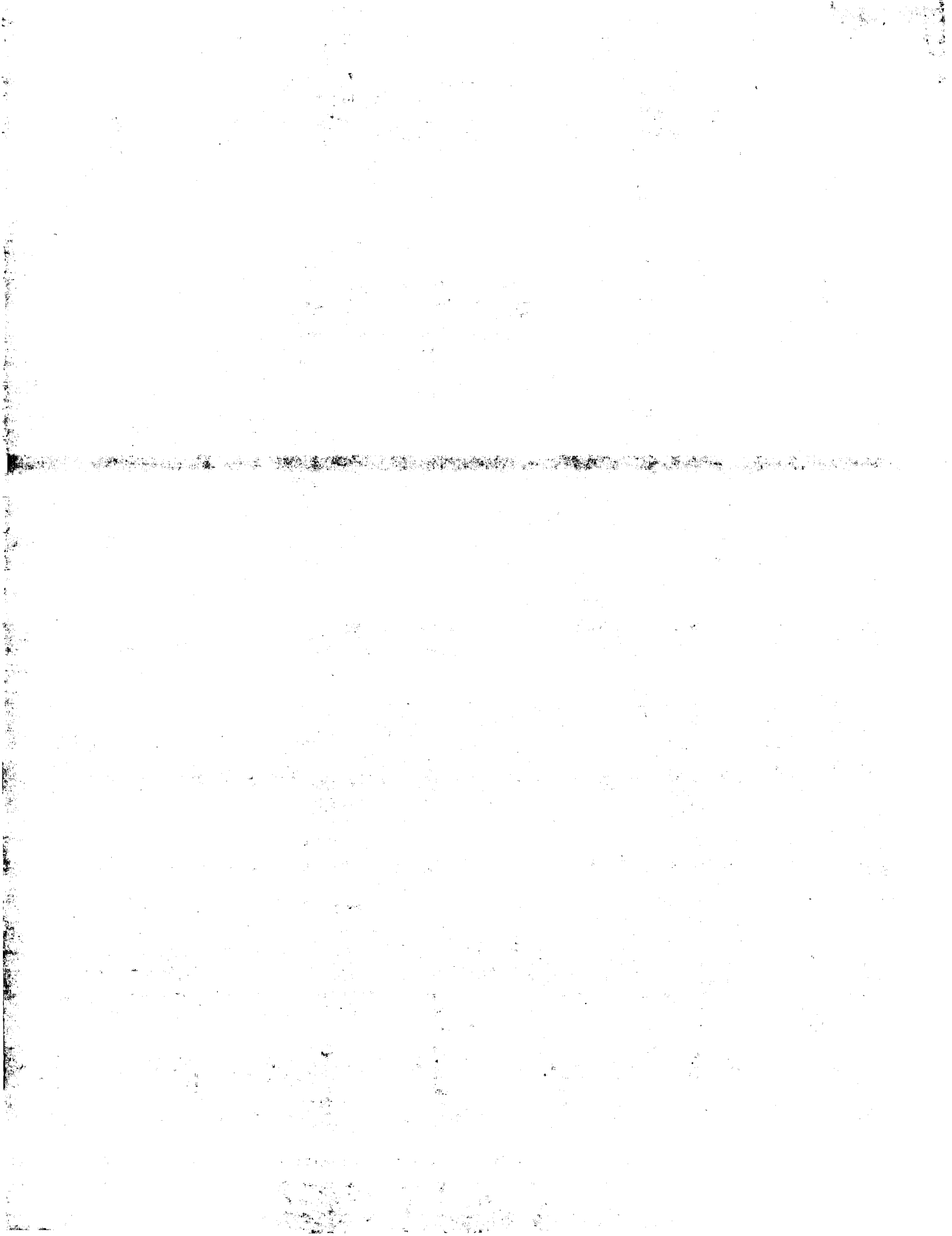
【0056】現像液に添加される場合、供給物質としてそれぞれのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩が挙げられる。

【0057】感光材料から溶出する場合に、主にハロゲン化銀乳剤から供給されるが、乳剤以外から供給されてもよい。

【0058】本発明に使用される現像液は、好ましくはpH8～13、より好ましくは9～12である。上記pHを保持するために、各種緩衝液を用いることが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ほう酸塩、四ほう酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N,N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3,4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシルアミンメタン塩、リシン塩等を用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ほう酸塩、ヒドロキシ安息香酸は溶解性やpH9.0以上のpH領域での緩衝能に優れ、現像液に添加しても写真性能面への悪影響がなく、これら緩衝液を用いることが好ましい。

【0059】これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二ナトリウム、ほう酸カリウム、ほう酸ナトリウム、四ほう酸ナトリウム、四ほう酸カリウム、 α -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。該緩衝剤の現像液への添加量は0.05モル/リットル以上であることが好ましく、特に0.1モル～0.4モル/リットルであることが特に好ましい。

【0060】その他、現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいは現像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチントリアミン五酢酸、エチンジアミン四酢酸、N,N,N'-トリメチルホスホン酸、エチンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチルホスホン酸、1,2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチンジ



アミノアルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸およびそれらのアルカリ金属塩が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用してもよい。これらのキレート剤の添加量は、現像液中の金属イオンを隠蔽するのに十分な量あればよく、例えば1リットル当たり0.1g~10g程度である。

【0061】本発明においては、必要に応じて任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムのようなアルカリ金属ハロゲン化合物および含窒素ヘテロ環化合物が用いられる。含窒素ヘテロ環化合物としては、例えば、ベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロインダゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニン、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールまたはその誘導体を代表例として挙げることができる。含窒素ヘテロ環の添加量は、 1×10^{-5} ~ 1×10^{-2} モル/リットル、好ましくは 2.5×10^{-5} ~ 1×10^{-3} モル/リットルである。

【0062】現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加できる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号および米国特許第3,813,247号等に表されるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号および同50-15554号に表されるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号および同52-43429号等に表される4級アンモニウム塩、米国特許第2,494,903号、同3,123,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号および同3,582,346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,532,501号等に表されるポリアルキレンオキサイド、イミダゾール類を必要に応じて添加することができる。

【0063】現像液には、蛍光増白剤を含有することが好ましい。特に4,4'-ジアミノ-2,2'-ジスルホスチルベン系化合物を用いるのが好ましい。具体的には、市販の蛍光増白剤、例えば「染色ノート第19版」165頁~168頁に記載の化合物や、特開平4-242943号3頁~7頁に記載の化合物を使用することができる。添加量は0.1g~10g/リットル、好ましくは0.5g~5g/リットルである。

【0064】本発明に適用される現像液の処理温度は2

0~50℃、好ましくは30~45℃である。処理時間は5秒~2分、好ましくは10秒~1分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1m²当たり15~600ml、好ましくは25~200ml、さらに好ましくは35~100mlである。

【0065】本発明の感光材料は、現像処理後、水洗及び/又は安定工程を経ても良い。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等の使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248~253（1955年5月）に記載の方法で求めることができる。この文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。この解決策として、特開昭62-288,838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法が極めて有効である。また、特開昭57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール類、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途により設定できるが、一般には15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代わり、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法が適用できる。また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例とし、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンジアミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0066】次に、本発明において、熱現像処理の場合に用いられる処理素材及び処理方法について詳細に説明する。

【0067】本発明の感光材料には銀現像及び色素形成

反応を促進する目的で塩基又は塩基ブレンカーサーを用いることが好ましい。塩基ブレンカーサーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転移またはベックマン転移によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は、米国特許第4,514,493号、同4,657,848号および公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の55頁から86頁等に記載されている。また、後述する欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されているような、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せで塩基を発生させる方法でも良い。塩基又は塩基ブレンカーサーの使用量は0.1~20g/m²、好ましくは1~10g/m²である。

【0068】本発明の感光材料には、熱現像を促進する目的で熱溶剤を添加しても良い。その例としては、米国特許第3,347,675号および同第3,667,959号に記載されているような極性を有する有機化合物が挙げられる。具体的にはアミド誘導体(ベンズアミド等)、尿素誘導体(メチル尿素、エチン尿素等)、スルホンアミド誘導体(特公平1-40974号および特公平4-13701号に記載されている化合物等)、ポリオール化合物(ソルビトール類)、およびポリエチングリコール類が挙げられる。熱溶剤が水不溶性の場合は、固体分散物として用いることが好ましい。添加する層は目的に応じ、感光層、非感光性層のいずれでも良い。熱溶剤の添加量は、添加する層のバインダーの10重量%~500重量%、好ましくは20重量%~300重量%である。

【0069】熱現像工程の加熱温度は、約50℃から250℃であるが、特に60℃から150℃が有用である。

【0070】熱現像工程において、加熱現像時に空気を遮断したり、感材からの素材の揮散を防止したり、処理用の素材を感光材料に供給したり、現像後に不要になる感光材料中の素材(YF染料、AH染料等)あるいは現像時に生成する不要成分を除去したりするために、感光材料とは別の材料を感光材料の感材面に重ねて加熱しても良い。この場合に用いる処理シートの支持体とバインダーには、感光材料と同様のものを用いることが出来る。処理シートには、前述の染料の除去その他の目的で、媒染剤を添加しても良い。媒染剤は写真分野で公知のものをを用いることが出来る。US4,500,626号第58~59欄や、特開昭61-88256号32~41頁、特開昭62-244043号、特開昭62-244036号等に記載の媒染剤を挙げることが出来る。また、US4,463,079号記載の色素受容性の高分子化合物を用いても良い。

【0071】処理シートを用いる場合には、塩基又は塩基ブレンカーサーは、別シートに含有させるのが感光材料の生保存性を高める意味で好ましい。また、熱溶剤については、目的に応じ、感光材料、処理シートのいずれに入れても良いし、両方に入れても良い。

【0072】処理シートを用いて熱現像する場合には、現像促進あるいは、処理用素材の転写促進、不要物の拡散促進の目的で、溶媒を用いても良い。具体的には、米国特許第4,704,245号、同4,470,445号、特開昭61-238056号等に記載されている。この方式においては、加熱温度は、用いる溶媒の沸点以下が好ましい。例えば溶媒が水の場合は、50℃~100℃が好ましい。現像の促進および/または処理用素材の拡散転写のために用いる溶媒の例としては、水、無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液(これらの塩基としては画像形成促進剤の項で記載したものが用いられる)、低沸点溶媒または低沸点溶媒と水もしくは前記塩基性水溶液との混合溶液が挙げられる。また界面活性剤、かぶり防止剤、難溶性金属塩との錯形成化合物、防黴剤、防菌剤を溶媒中に含ませてもよい。これらの熱現像工程で用いられる溶媒としては、水が好ましく用いられるが、水としては一般に用いられる水であれば何を用いても良い。具体的には蒸留水、水道水、井戸水、ミネラルウォーター等を用いることができる。また本発明の感光材料および受像要素を用いる熱現像装置においては水を使い切りで使用しても良いし、循環し繰り返し使用してもよい。後者の場合材料から溶出した成分を含む水を使用することになる。また特開昭63-144,354号、同63-144,355号、同62-38,460号、特開平3-210,555号等に記載の装置や水を用いても良い。これらの溶媒は感光材料、処理シートまたはその両者に付与する方法を用いることができる。この場合、全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下でよい。この水を付与する方法としては、例えば特開昭62-253,159号(5)頁、特開昭63-85,544号等に記載の方法が好ましく用いられる。また、溶媒をマイクロカプセルに閉じ込めたり、水和物の形で予め感光材料もしくは処理シートまたはその両者に内蔵させて用いることもできる。付与する水の温度は前記特開昭63-85,544号等に記載のように30℃~60℃であれば良い。

【0073】少量の水あるいは溶媒の存在下に熱現像を行う場合、欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されているように、水に難溶な塩基性金属化合物およびこの塩基性金属化合物を構成する金属イオンと水を媒体として錯形成反応しうる化合物(錯形成化合物という)の組合せで塩基を発生させる方法を採用するのが効果的である。この場合、水に難溶な塩基性金属化合物は感光材料に、錯形成化合物は処理シートに添加するのが、生保存性の点で望ましい。

【0074】現像工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、熱ドラム、ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり高温の雰囲気中を通過させる方法などがある。感光材料と処理シートを重ね合わせる方法は特開昭62-253, 159号、特開昭61-147, 244号(27)頁記載の方法が適用できる。

【0075】本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75, 247号、同59-177, 547号、同59-181, 353号、同60-18, 951号、実開昭62-25, 944号、特願平4-277, 517号、同4-243, 072号、同4-244, 693号、同6-164, 421号、同6-164, 422号等に記載されている装置などが好ましく用いられる。また市販の装置としては富士写真フイルム(株)製ピクトロスタット100、同ピクトロスタット200、同ピクトロスタット300、同ピクトロスタット330、同ピクトロスタット50、同ピクトログラフイー3000、同ピクトログラフイー2000などが使用できる。

【0076】本発明の感光材料およびまたは処理シートは加熱現像のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であっても良い。この発明の発熱要素には、特開昭61-145, 544号等に記載のものを利用できる。

【0077】感光材料には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は公知技術第5号(1991年3月22日、アズテック有限会社発行)の136~138頁、特開昭62-173, 463号、同62-183, 457号等に記載されている。感光材料には、スベリ性防止、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

【0078】感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサン

ンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0079】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ0.001~1.0 μm 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく、特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0080】感光材料または処理シートの構成(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

【0081】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 μm が好ましく、その粒径分布も狭い方が好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又、マット性を高めるために0.8 μm 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく、例えばポリメチルメタクリレート(0.2 μm)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3 μm)、ポリスチレン粒子(0.25 μm)、コロイダルシリカ(0.03 μm)が挙げられ

る。具体的には、特開昭61-88256号(29)頁に記載されている。その他、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭63-274944号、同63-274952号記載の化合物がある。その他前記リサーチ・ディスクロージャー記載の化合物が使用できる。

【0082】本発明において感光材料および処理シートの支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、日本写真学会編「写真工学の基礎—銀塩写真編—」、(株)コロナ社刊(昭和54年)(223)～(240)頁記載の紙、合成高分子(フィルム)等の写真用支持体が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)等が挙げられる。これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。この他に、特開昭62-253,159号(29)～(31)頁、特開平1-161,236号(14)～(17)頁、特開昭63-316,848号、特開平2-22,651号、同3-56,955号、米国特許第5,001,033号等に記載の支持体を用いることができる。

【0083】特に耐熱性やカール特性の要求が厳しい場合、感光材料用の支持体として特開平6-41281号、同6-43581号、同6-51426号、同6-51437号、同6-51442号、特願平4-251845号、同4-231825号、同4-253545号、同4-258828号、同4-240122号、同4-221538号、同5-21625号、同5-15926号、同4-331928号、同5-199704号、同6-13455号、同6-14666号各公報に記載の支持体が好ましく用いることができる。また、主としてシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体である支持体も好ましく用いることができる。

【0084】また、支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マンイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤

させる化合物としてソルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクコム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど)、エピクロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げるができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01～10μm)をマット剤として含有させてもよい。

【0085】また、支持体として例えば、特開平4-124645号、同5-40321号、同6-35092号、特願平5-58221号、同5-106979号記載の磁気記録層を有する支持体を用い、撮影情報などを記録することが好ましい。

【0086】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。磁性体粒子は、γ-Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着γ-Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着γ-Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではS_{BET}で20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは3.0×10⁴～3.0×10⁵A/mであり、特に好ましくは4.0×10⁴～2.5×10⁵A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤またはチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0087】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のT_gは-40℃～300℃、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン

系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3mol とトリメチロールプロパン1mol の反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどが挙げられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0088】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1 μ m～10 μ m、好ましくは0.2 μ m～5 μ m、より好ましくは0.3 μ m～3 μ mである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/m²、好ましくは0.01～2g/m²、さらに好ましくは0.02～0.5g/m²である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01～0.50が好ましく、0.03～0.20がより好ましく、0.04～0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレー、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0089】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同

5,215,874号、EP466,130号に記載されている。

【0090】上述の磁気記録層を有する感材に好ましく用いられるポリエステル支持体について更に記すが、感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023（発明協会；1994.3.15）に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチングリコール、トリエチングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテンフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。ポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0091】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO₂やSb₂O₅等）の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三変化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0092】次に、感光材料を装填することのできるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更にパトローネは、各種の帯電防止剤を含有しても

よくカーボンブラック、金属酸化粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでもよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの2.5mmのカートリッジの径を2.2mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 30cm^3 以下好ましくは 25cm^3 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトロートケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0093】更にスプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4,834,306号、同5,226,613号に開示されている。

【0094】このカラー撮影材料を用いてカラーペーパーや熱現像感光材料にプリントを作製する方法として、特開平5-241251号、同5,19364号、同5

-19363号記載の方法を用いることができる。

【0095】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

不活性ゼラチン30g、臭化カリウム6g、蒸留水1リットルを溶かした水溶液を75℃で攪拌しておき、こへ硝酸銀5.0gを溶かした水溶液35cc及び臭化カリウム3.2g、沃化カリウム0.98gを溶かした水溶液35ccをそれぞれ70cc/分の流速で30秒間添加した後、pAgを10に上げて30分間熟成して、種乳剤を調製した。

【0096】つづいて、硝酸銀145gを溶かした水溶液1リットルのうちの所定量及び臭化カリウムと沃化カリウムの混合物の水溶液を等モル量ずつ所定の温度、所定のpAgで臨界成長速度近くの添加速度で添加し、平板コア乳剤を調製した。さらにひきつづいて、残りの硝酸銀水溶液及びコア乳剤調製のときは異なった組成の臭化カリウムと沃化カリウムの混合物を水溶液を等モル量ずつ臨界成長速度近くの添加速度で添加し、コアを被覆することにより、表1に示すコア/シェル型の沃臭化銀平板乳剤1を調製した。

【0097】

【表1】

表1

	アスペクト比*	平均粒子径 (μm)	平均粒子厚 (μm)	平均ヨード 含率 (モル%)	乳剤粒子1000個中の アスペクト比2以上の 粒子個数(%)
乳剤1	1.2	0.89	0.72	7.6	21.3

* 乳剤粒子1000個の測定値の平均アスペクト比を表す。

乳剤中の粒子直径 $0.1\mu\text{m}$ より小さい粒子は観察されなかった。

【0098】調製した乳剤1を使用し、以下に示す試料を作製した。下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布

E x C : シアンカプラー
E x M : マゼンタカプラー
E x Y : イエローカプラー
E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0099】(試料101)

第1層(ハネーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.09
ゼラチン 1.60
E x M-1 0.12
E x F-1 2.0×10^{-3}

し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

(感光層組成) 各層に使用する素材の主なもの下記のように分類されている；

UV : 紫外線吸収剤
HBS : 高沸点有機溶剤
H : ゼラチン硬化剤

S-1 0.15
S-2 0.02

【0100】第2層(中間層)

沃臭化銀乳剤K 銀 0.065
E x C-2 0.04
ポリエチルアクリンートラテックス 0.20
ゼラチン 1.04

【0101】第3層(低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤A 銀 0.20
沃臭化銀乳剤B 銀 0.20

ExS-1	6.9×10^{-5}
ExS-2	1.8×10^{-5}
ExS-3	3.1×10^{-4}
ExC-1	0.17
ExC-3	0.030
ExC-4	0.11
ExC-5	0.020
ExC-6	0.010
Cpd-2	0.025
S-1	0.10
ゼラチン	0.87

【0102】第4層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤C	銀 0.60
ExS-1	3.5×10^{-4}
ExS-2	1.6×10^{-5}
ExS-3	5.1×10^{-4}
ExC-1	0.13
ExC-2	0.060
ExC-3	0.0070
ExC-4	0.095
ExC-5	0.015
ExC-6	0.0070
Cpd-2	0.023
S-1	0.10
ゼラチン	0.75

【0103】第5層（高感度赤感乳剤層）

乳剤1	銀 1.40
ExS-1	2.4×10^{-4}
ExS-2	1.0×10^{-4}
ExS-3	3.4×10^{-4}
ExC-1	0.70
ExC-3	0.045
ExC-6	0.020
ExC-7	0.010
ExC-9	0.040
Cpd-2	0.050
S-1	0.022
ゼラチン	1.10

【0104】第6層（中間層）

Cpd-1	0.090
S-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10

【0105】第7層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤D	銀 0.15
沃臭化銀乳剤E	銀 0.10
沃臭化銀乳剤F	銀 0.10
ExS-4	3.0×10^{-5}
ExS-5	2.1×10^{-4}
ExS-6	8.0×10^{-4}

ExC-10	5.0×10^{-3}
ExM-2	0.20
ExM-3	0.050
ExM-6	0.040
ExM-7	0.12
ExY-1	0.010
S-1	0.30
ゼラチン	1.40

【0106】第8層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G	銀 0.80
ExS-4	3.2×10^{-5}
ExS-5	2.2×10^{-4}
ExS-6	8.4×10^{-4}
ExC-8	0.010
ExM-3	0.015
ExM-4	0.030
ExM-5	0.035
ExM-6	0.015
ExM-8	0.035
ExY-1	0.018
ExY-4	0.010
ExY-5	0.040
S-1	0.100
ゼラチン	0.80

【0107】第9層（高感度緑感乳剤層）

乳剤1	銀 1.25
ExS-4	3.7×10^{-5}
ExS-5	8.1×10^{-5}
ExS-6	3.2×10^{-4}
ExC-1	0.010
ExC-10	5.0×10^{-3}
ExM-1	0.020
ExM-9	0.040
Cpd-3	0.040
S-1	0.200
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33

【0108】第10層（イエローフィルター層）

黄色コロイド銀	銀 0.015
ExC-11	0.050
Cpd-1	0.10
油溶性染料ExF-2	0.010
S-1	0.30
ゼラチン	0.80

【0109】第11層（低感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤H	銀 0.09
沃臭化銀乳剤I	銀 0.09
ExS-7	8.6×10^{-4}
ExC-8	7.0×10^{-3}
ExY-1	0.050

ExY-2	0.22
ExY-3	0.55
ExY-4	0.020
Cpd-2	0.10
Cpd-3	4.0×10^{-3}
S-1	0.28
ゼラチン	1.20

【0110】第12層（高感度青感乳剤層）

沃臭化銀乳剤J	銀	1.00
ExS-7		4.0×10^{-4}
ExY-2		0.10
ExY-3		0.11
ExY-4		0.010
Cpd-2		0.10
Cpd-3		1.0×10^{-3}
S-1		0.070
ゼラチン		0.70

【0111】第13層（第1保護層）

UV-1	0.15
UV-2	0.075
UV-3	0.065
UV-4	0.080
S-1	5.0×10^{-2}
S-2	5.0×10^{-2}
ゼラチン	1.4

【0112】第14層（第2保護層）

沃臭化銀乳剤K	銀	0.10
H-1		0.40
B-1（直径 1.7 μ m）		5.0×10^{-2}
B-2（直径 1.7 μ m）		0.15
B-3		0.05
HS-1		0.25

ゼラチン

0.70

【0113】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするためにW-1～W-4、B-4～B-6、F-1～F-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。

【0114】

【表2】

表2

	平均AgI 含量(%)	平均粒径 球相当径(μ m)	直径/厚み 比の平均
乳剤A	1.7	0.60	1.0
B	3.5	0.75	1.0
C	8.8	0.85	1.5
D	1.7	0.80	1.0
E	3.5	0.75	1.0
F	8.8	0.80	1.2
G	8.8	0.80	1.5
H	1.7	0.60	1.0
I	8.8	0.85	1.2
J	4.0	1.55	1.5
K	1.0	0.07	1.0

【0115】表2において、

(1) 乳剤J～Lは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

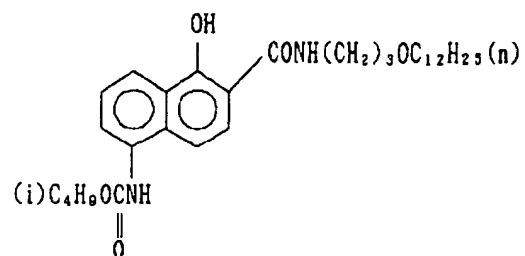
(2) 乳剤A～Iは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 乳剤Jは特開昭60-143331号に記載されている内部高ヨードコアを含有する二重構造粒子である。

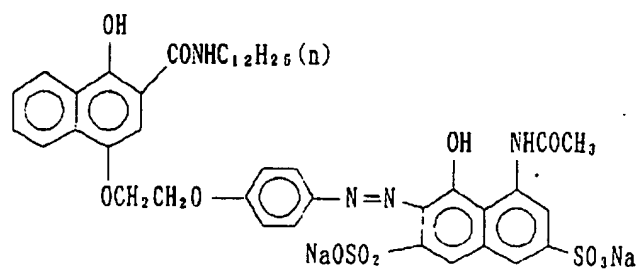
【0116】

【化1】

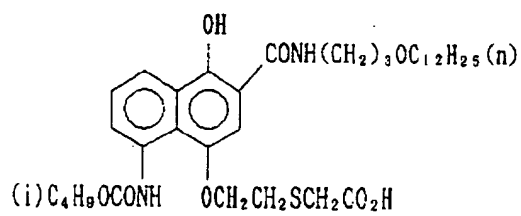
E x C - 1



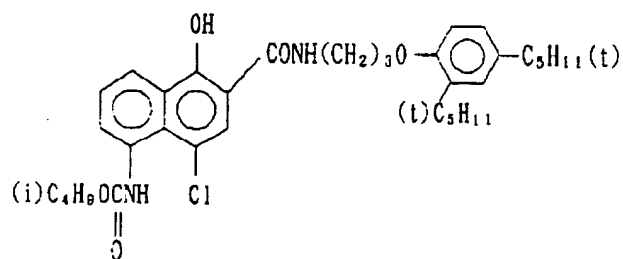
E x C - 2



E x C - 3



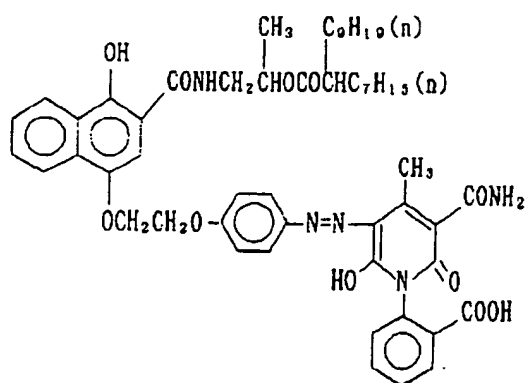
E x C - 4



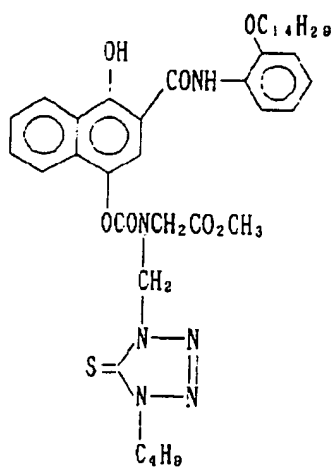
【0117】

【化2】

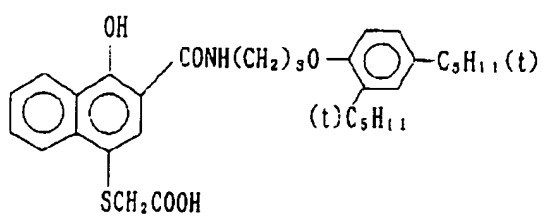
E x C - 5



E x C - 6



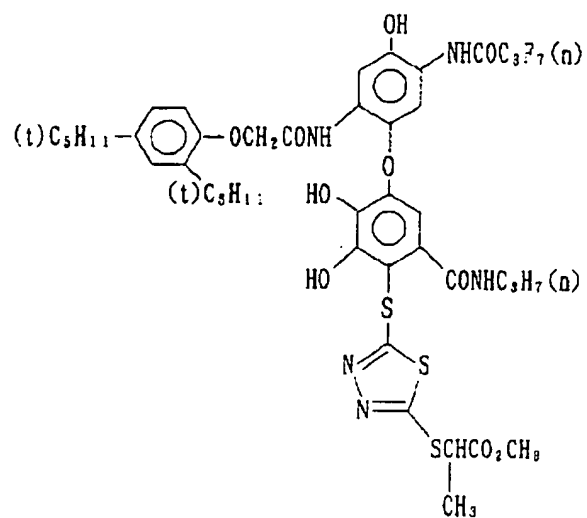
E x C - 7



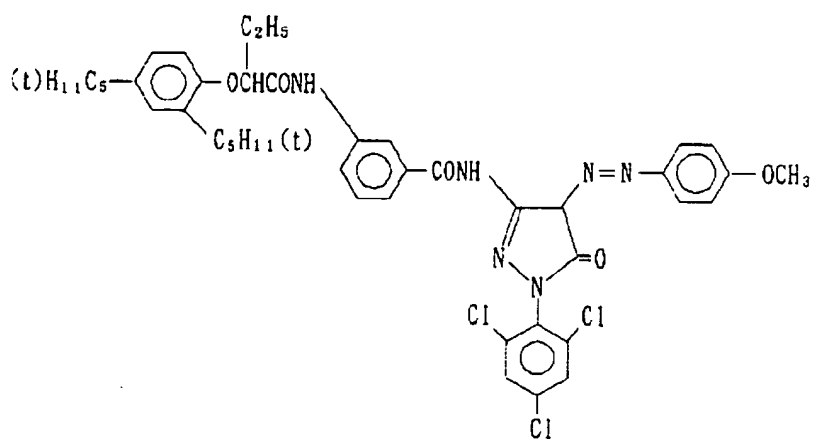
【0118】

【化3】

E x C - 8



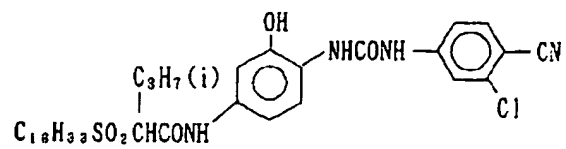
E x M - 1



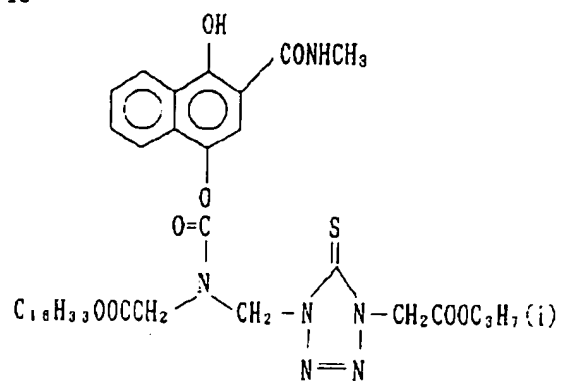
【0119】

【化4】

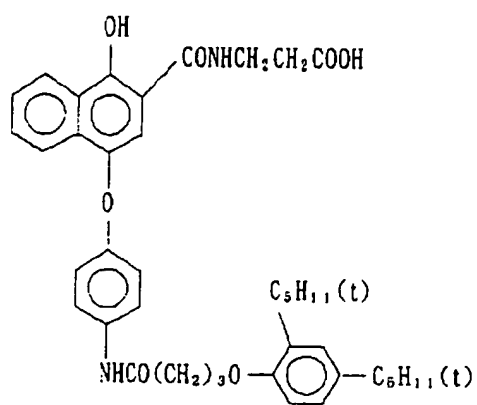
E x C - 9



E x C - 10



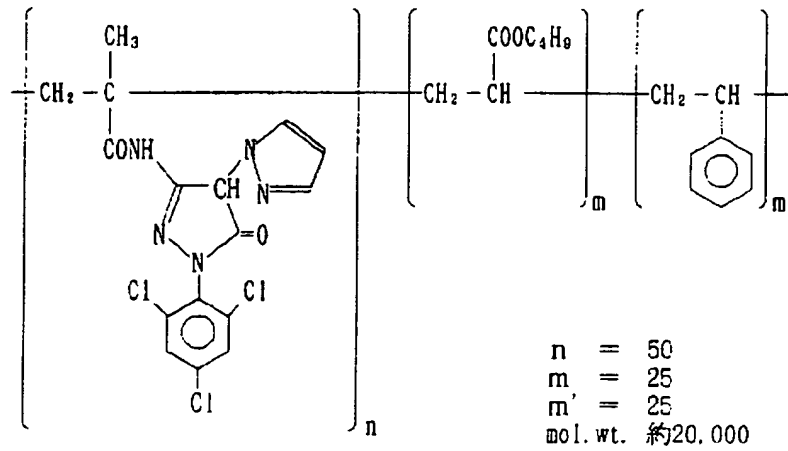
E x C - 11



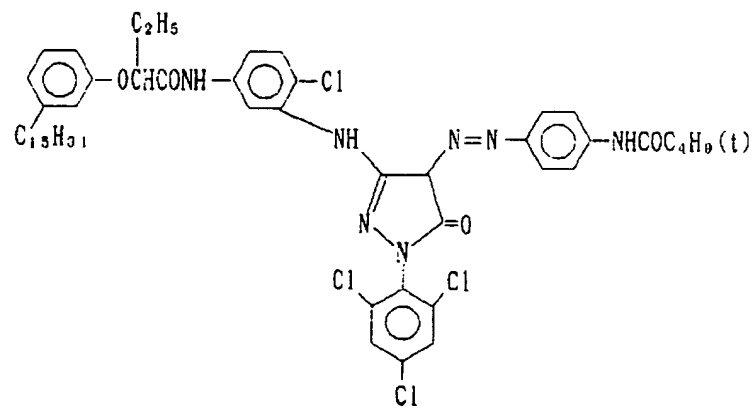
【0120】

【化5】

E x M - 2



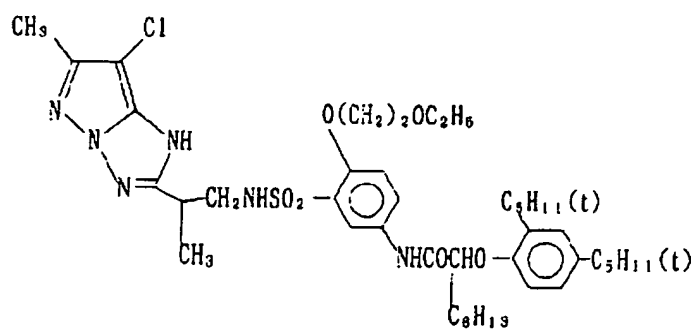
E x M - 3



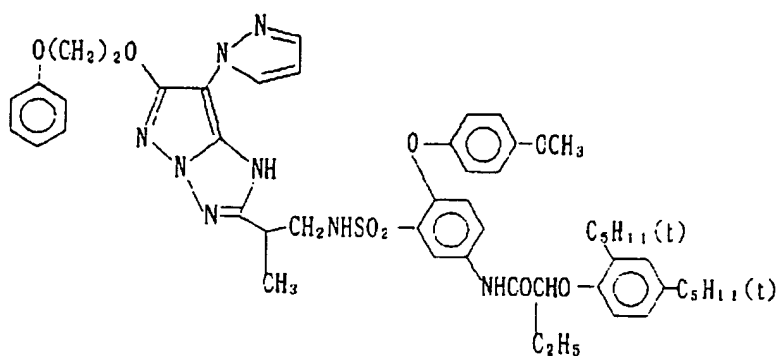
【0121】

【化6】

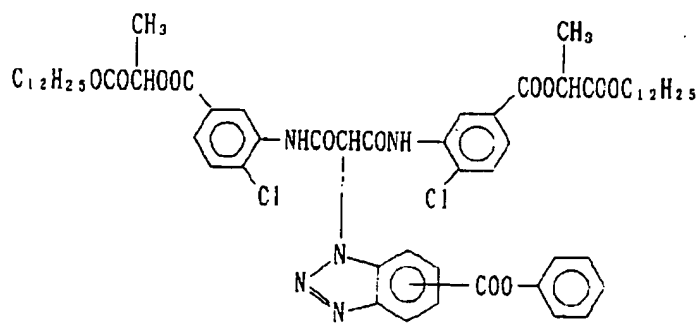
E x M - 4



E x M - 5



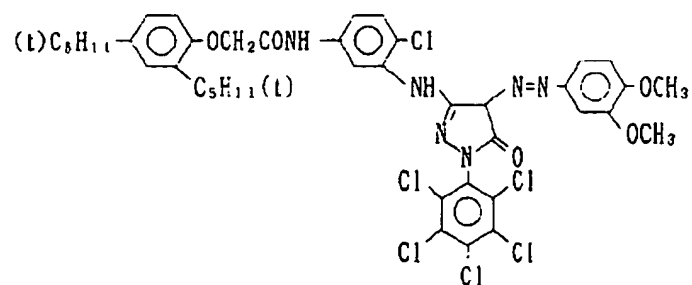
E x Y - 1



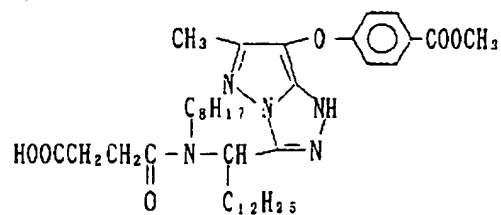
【0122】

【化7】

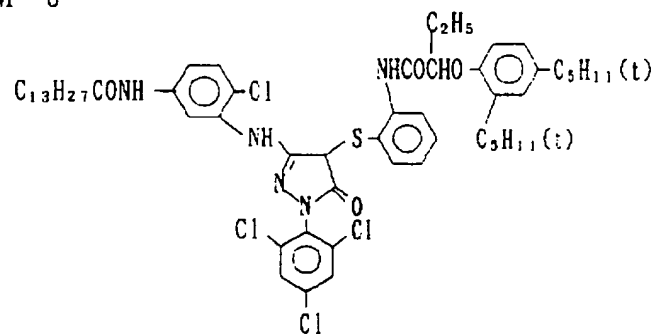
ExM-6



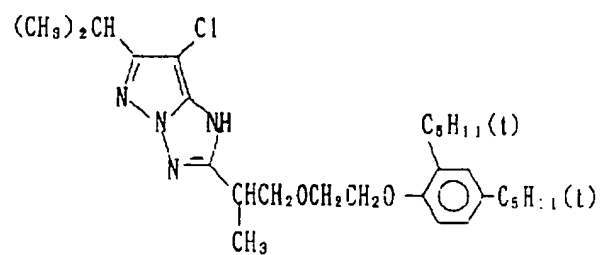
ExM-7



ExM-8



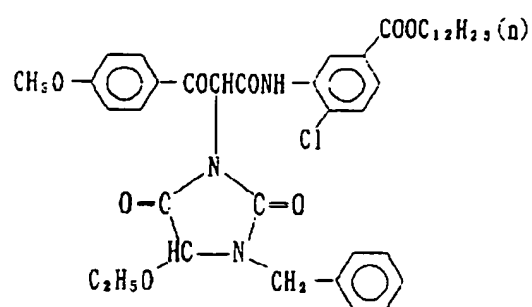
ExM-9 (特公平2-50167号に記載のカプラー)



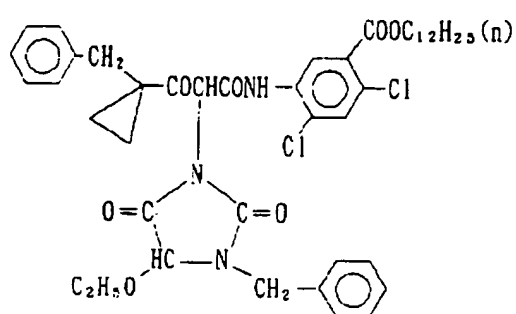
【0123】

【化8】

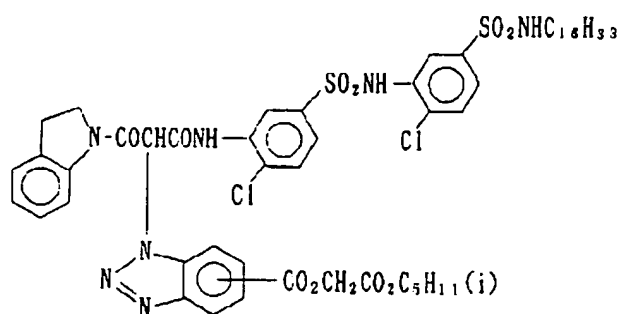
E x Y - 2



E x Y - 3



E x Y - 4



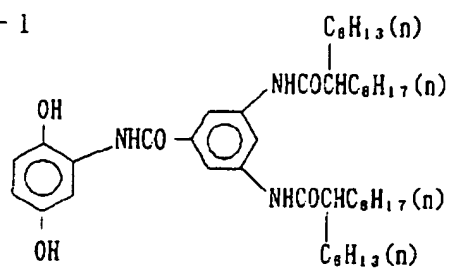
【0124】

【化9】

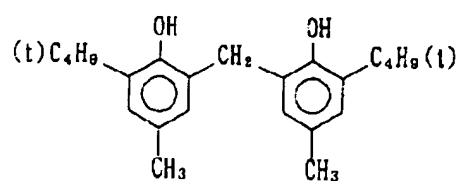
CC(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(NC(=O)OCCOC2=CC=C(C3=CC=CC=C3)C2)c(Cl)c1CCN(C1=CC=C(Cl)C=C1)C(=C)C=CC=C2C(=C(Cl)C=CC2)(C)C
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ CCOC(=O)C1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)NC2=CC=C(C=C2)C3=C(C=C4C(=O)ON=C4C3=CH5C6=CC=CC=C6N(C5C)C(C)C(=O)OC)C

【化10】

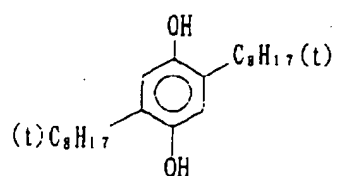
C p d - 1



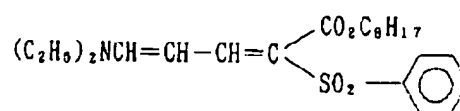
C p d - 2



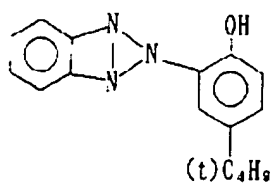
C p d - 3



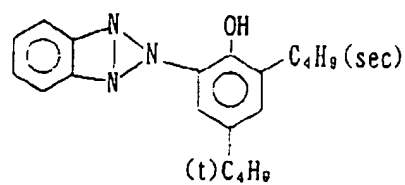
U V - 1



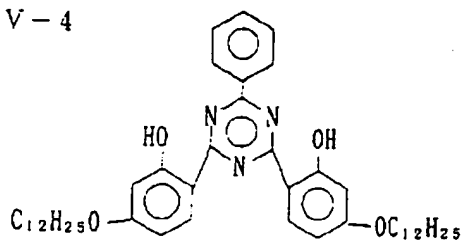
U V - 2



U V - 3



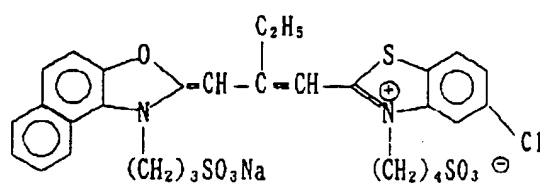
U V - 4



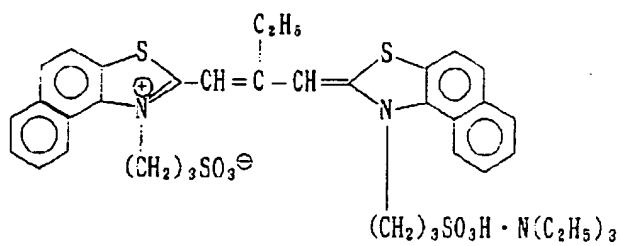
【0126】

【化11】

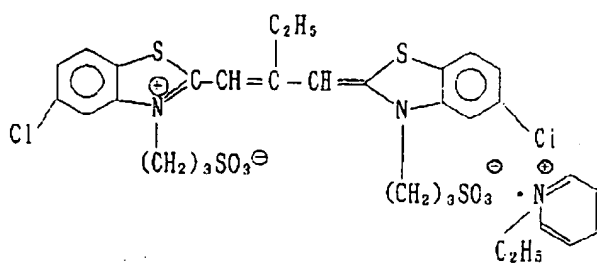
Ex S - 1



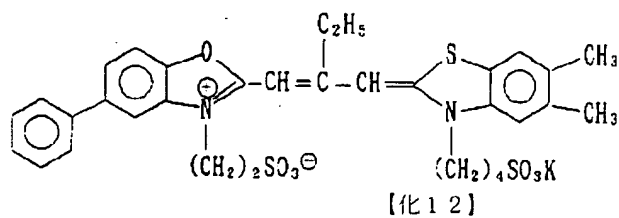
Ex S - 2



Ex S - 3



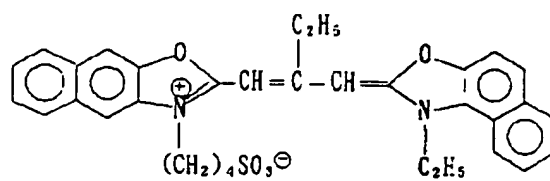
Ex S - 4



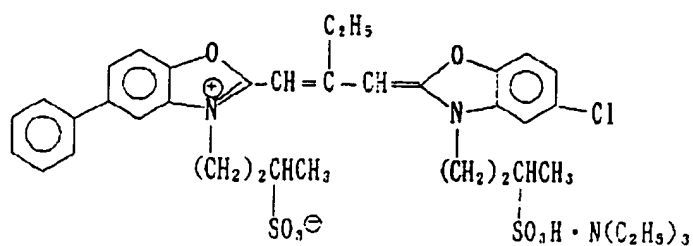
[0127]

[化12]

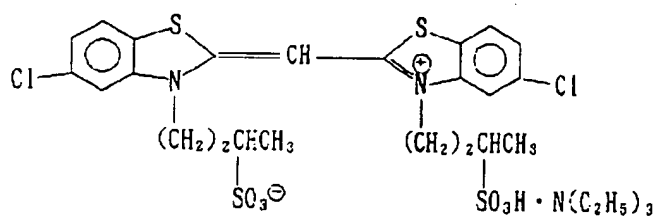
Ex S - 5



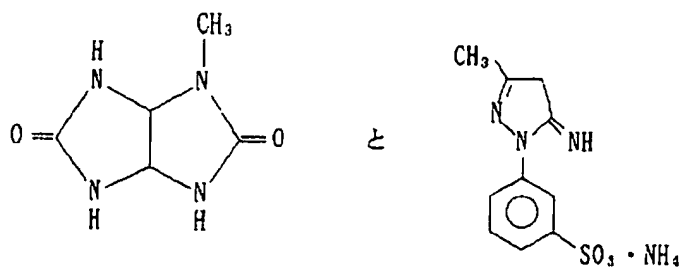
Ex S - 6



Ex S - 7



HS - 1

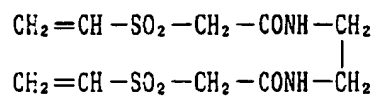


2 : 1 (重量比) 混合物

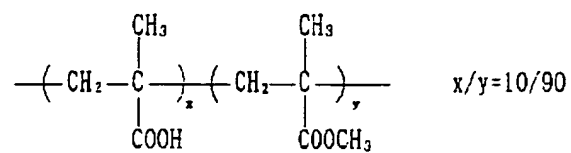
【0128】

【化13】

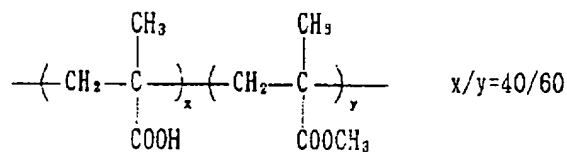
H-1



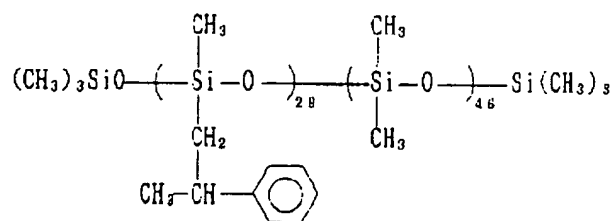
B-1



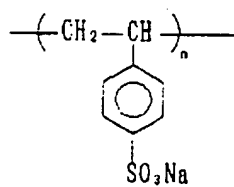
B-2



B-3



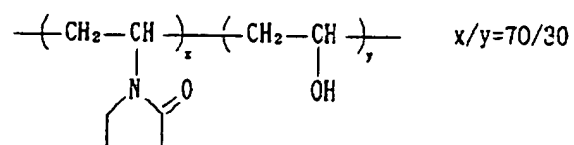
B-4



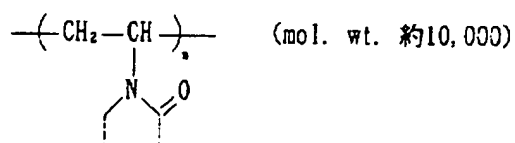
【0129】

【化14】

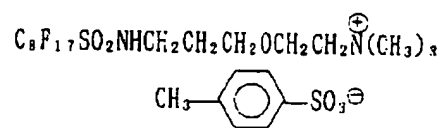
B-5



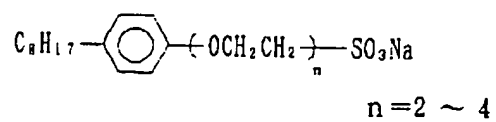
B-6



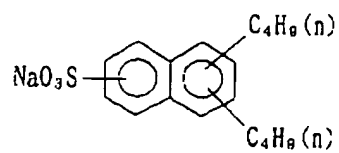
W-1



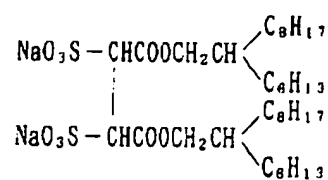
W-2



W-3



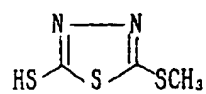
W-4



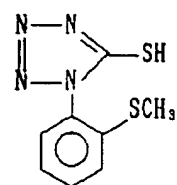
【0130】

【化15】

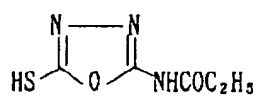
F - 1



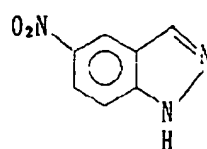
F - 2



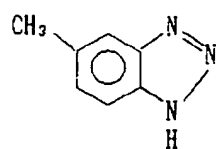
F - 3



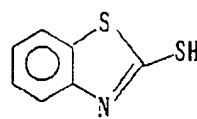
F - 4



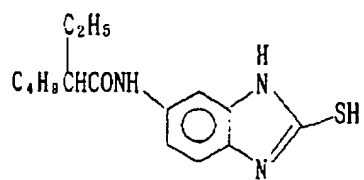
F - 5



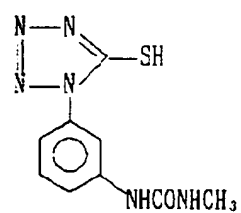
F - 6



F - 7



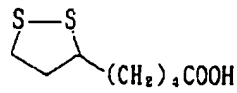
F - 8



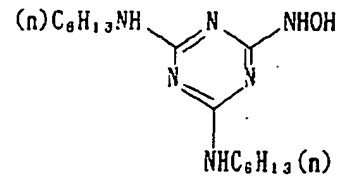
【0131】

【化16】

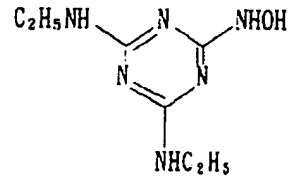
F-9



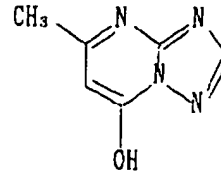
F-10



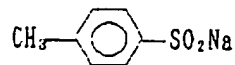
F-11



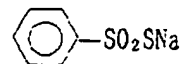
F-12



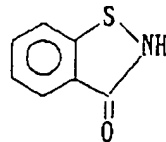
F-13



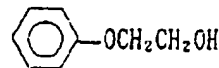
F-14



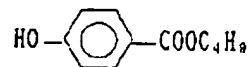
F-15



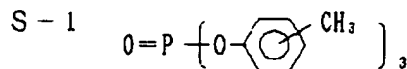
F-16



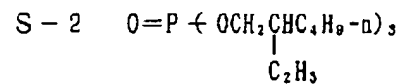
F-17



【0132】



【化17】



【0133】作成した感光材料(101)を通常の35mmネガフィルムサイズに裁断、穿孔し、カメラに装填して人物とマクベスチャートとを撮影した。この試料を以下のカラー処理工程でリーダー処理した。

【0134】<処理工程>

工 程	処理時間	処理温度
(発色現像液)		

ジエチレントリアミン5酢酸

2.0g

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸

2.0g

発色現像	3分5秒	38.0℃
停 止	30秒	38.0℃
水 洗	1分	38.0℃
乾 燥	1分30秒	60℃

【0135】以下に処理液の組成を示す。

亜硫酸ナトリウム	3. 9 g
炭酸カリウム	37. 5 g
臭化カリウム	1. 4 g
沃化カリウム	1. 3mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2. 4 g
2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)- -アミノ) アニリン硫酸塩	4. 5 g
水を加えて	1. 0リットル
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調製)	10. 05
(停止液)	
酢酸	30 g
水を加えて	1. 0リットル

【0136】現像処理後、感光材料101上には、撮影した画像のネガ像が得られた。この、ネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム（株）製オートマチックカラープリンター12C4510で、富士写真フイルム（株）製フジカラーペーパーSUPER FAVに露光し、富士写真フイルム（株）製ミニラボチャンピオンFA120を用い、カラーペーパー用処理薬品C P F A IIで標準処理を行った。ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。

【0137】また、得られたネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム（株）製のPICTROST AT330を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に読み取って出力した。この場合も、ネガフィルム上にハ

ロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。

【0138】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光を拡散光を用いているネガフィルムスキャナー、ライノタイプ・ヘル社製 Topazで読み取って、Apple Computer 製 Macintosh Quadra 840AV に転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、ビクトログラフィー3000で出力すると、良好な人物像のプリントが得られた。

【0139】実施例2

感光材料101の第1層、第6層、および第10層の組成を以下のように変更した以外は、同様の構成の感光材料（試料102）を作成した。各成分に対応する数字は g/m^2 単位で表した塗布量を示す。

(第1層)	
ゼラチン	1. 60
固体分散染料 Ex F-3	0. 080
Ex F-4	0. 070
Ex F-5	0. 030
Ex F-6	0. 120
(第6層)	
ゼラチン	1. 10
C p d-1	0. 090
S-2	0. 050
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 15
固体分散染料 Ex F-5	0. 050
(第10層)	
ゼラチン	0. 80
C p d-1	0. 10
S-2	0. 10
固体分散染料 Ex F-6	0. 090
Ex F-7	0. 090

【0140】（有機固体分散染料の分散物の調製）上記 Ex F-3 を次の方法で分散した。即ち、水21. 7ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシニトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水

溶液のp-オクチルフェノキシニトキシエチンエーテル（重合度10）0. 5gとを700ミリリットルのポットミルに入れ、染料Ex F-3を5. 0gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1mm）500ミリリットルを添加して内容物

を2時間分散した。この分散には中央工機製のB O型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gを添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44 μ mであった。

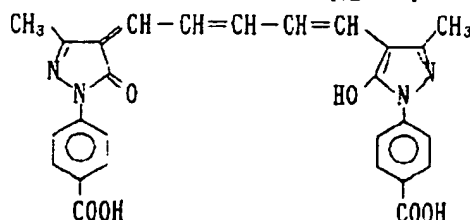
【0141】同様に、ExF-4、ExF-6及びExF-7の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径

はそれぞれ0.24 μ m、0.45 μ m、0.52 μ mであった。ExF-6は欧州特許出願公開(E P)第549,498A号明細書の実施例1に記載の微少折出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

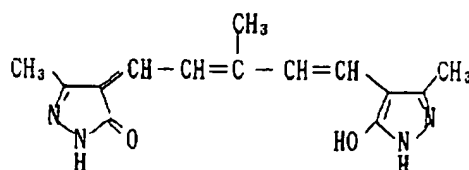
【0142】

【化18】

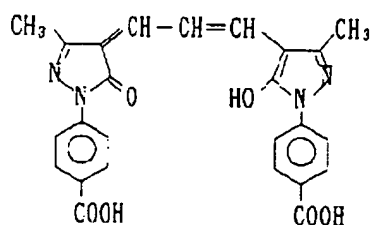
ExF-3



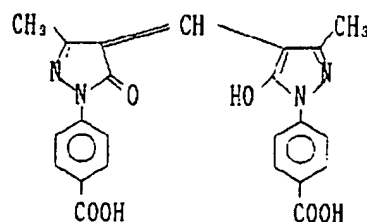
ExF-4



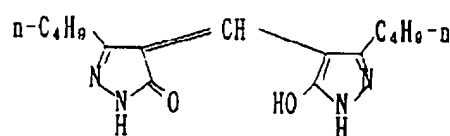
ExF-5



ExF-6



ExF-7



【0143】処理102を試料101同様にカラーネガフィルムとして、裁断、穿孔し、カメラに装填し撮影材料を使用した。この、ネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フィルム(株)製オートマチックカラープリンター12C4510で、富士写真フィルム(株)製フジカラーペーパーSUPER FAVに露光し、富士写真フィルム(株)製ミニラボチャンピオンFA120を用い、カラーペーパー用処理薬品CP40FAIIで標準処理を行った。ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。試料101を用いたときより彩度の高いプリントが得られた。

【0144】また、得られたネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フィルム(株)製のPICTROST AT330を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に読み取って出力した。この場合も、ネガフィルム上にハ

ロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。試料101を用いたときより彩度の高いプリントが得られた。

【0145】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光を拡散光を用いているネガフィルムスキャナー、ライノタイプ・ヘル社製Topazで読み取って、Apple Computer製Macintosh Quadra 840AVに転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、ビクトログラフイー3000で出力すると、良好な人物像のプリントが得られた。試料101を用いたときより彩度が高く、シャープネス、粒状性のよいプリントが得られた。

【0146】実施例3

(感光材料の作製) 下記に示す層構成の多層カラー感光材料を作成した。これを試料(301)とする。塗布液は下記のように調製した。

【0147】第1層塗布液の調製

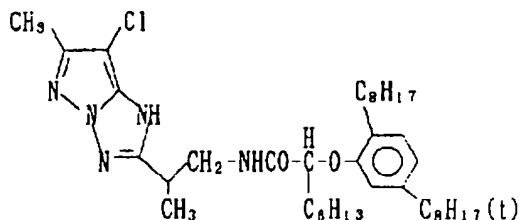
イエロー発色用カプラー (Y-1) 27.8 g、ETA-1 4.0 g、発色用還元剤 (I-1) 20.5 gを溶媒 (Solv-1) 52 gおよび酢酸エチル 73 ccに溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸

ナトリウムおよびクエン酸を含む12%ゼラチン水溶液420 ccに乳化分散させて乳化物Lを調製した。

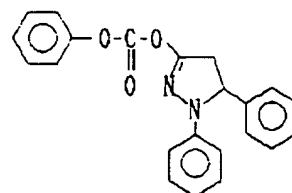
【0148】

【化19】

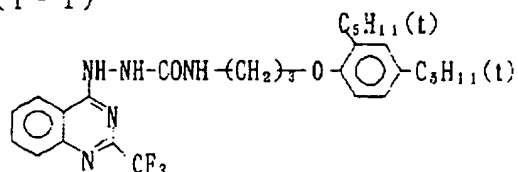
(Y-1) イエローカプラー



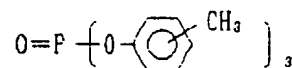
ETA-1



(I-1)



(Solv-1) 溶媒



【0149】一方、塩臭化銀乳剤L（立方体、平均粒子サイズ0.88 μmの大サイズ乳剤と0.70 μmの小サイズ乳剤との3：7混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.08と0.10、各サイズ乳剤とも臭化銀0.3モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）を調製した。この乳剤には下記に示す青感性増感色素-1、2、3が銀1モル当たり大サイズ乳剤に対してはそれぞれ1.4×1

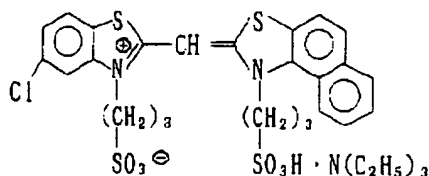
0⁻⁴モル、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ1.7×10⁻⁴モル添加されている。また、この乳剤の化学熟成は硫黄増感剤と金増感剤が添加して行なわれた。前記の乳化分散物Lとこの塩臭化銀乳剤Lとを混合溶解し、第一層塗布液を調製した。

【0150】

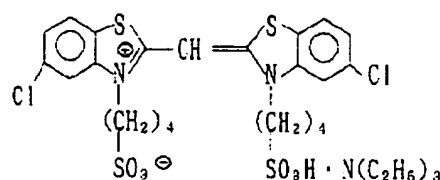
【化20】

青感性増感色素

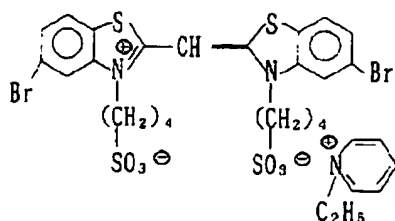
増感色素 1



増感色素 2



増感色素 3



【0151】第三層と第五層用の塗布液も第一層塗布液と同様に以下の方法で調製した。即ち、第三層用塩化銀乳剤M（立方体、平均粒子サイズ0.50 μmの大サイズ乳剤と0.41 μmの小サイズ乳剤との1：4混合物（銀モル比）。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ

0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在存在させた）を調製した。この乳剤には下記に示す緑感性増感色素-1を銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては3.0×10⁻⁴モル、小サイズ乳剤に対しては3.6×

1.0×10^{-4} モル、また緑感性増感色素-2を銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 7.0×10^{-5} モル添加されている。また、緑感性増感色素-3を銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 2.0×10^{-4} モル、また小サイズ乳剤に対しては 2.8×10^{-4} モル添加されている。こ

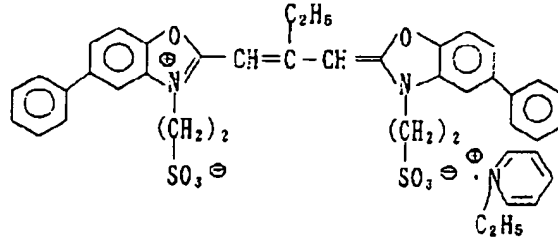
の塩臭化銀乳剤Mと乳化物しと同様にして調製したマゼンタ発色用カプラー(M-1)を含有する乳化物Mとを混合溶解し、第三層塗布液を調製した。

【0152】

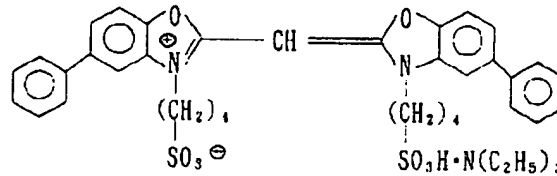
【化21】

緑感性増感色素

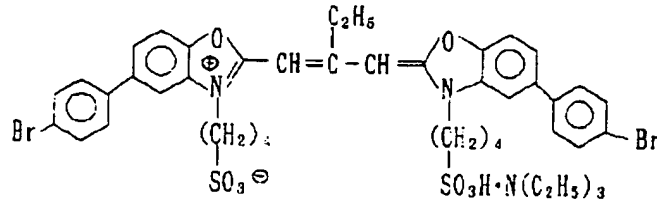
増感色素 1



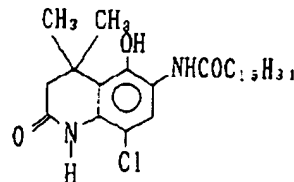
増感色素 2



増感色素 3



(M-1) マゼンタカプラー



【0153】第五層用塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ $0.50 \mu\text{m}$ の大サイズ乳剤と $0.41 \mu\text{m}$ の小サイズ乳剤との1:4混合物(銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数は、それぞれ0.09と0.11、各サイズ乳剤とも臭化銀0.8モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた)を調製した。この乳剤には下記に示す赤感性増感色素-1を銀1モル当た

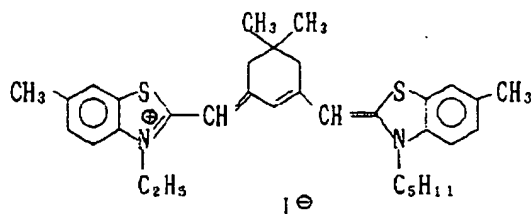
り、大サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 6.0×10^{-5} モル、また赤感性増感色素-2を銀1モル当たり、大サイズ乳剤に対しては 5.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対しては 6.0×10^{-5} モル添加されている。

【0154】

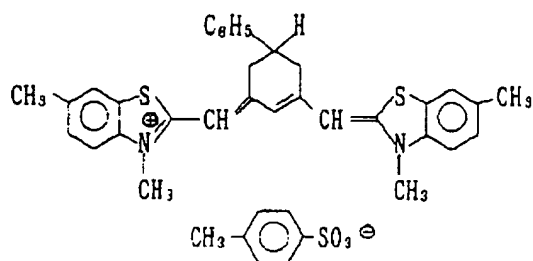
【化22】

赤感性増感色素

赤感性増感色素-1



赤感性増感色素-2



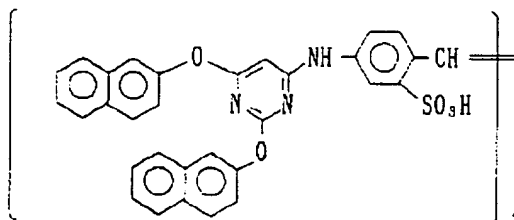
【0155】更に化合物Aを銀1モル当たり 2.6×10^{-3} モル添加した。この塩臭化銀乳剤Nと乳化物Lと同様にして調製したシアン発色用カプラー（C-1）を含有する乳化物Nとを混合溶解し、第五層塗布液を調製し

た。

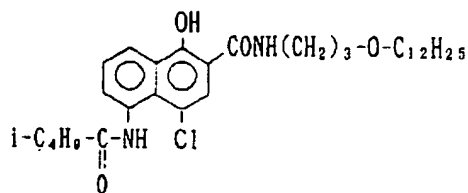
【0156】

【化23】

A



(C-1) シアンカプラー



【0157】第二層、第六層および第七層も後で表3、表4に示す組成になるように調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-5-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にCpd-4とCpd-5をそれぞれ全量が、 25 mg/m^2 および 50 mg/m^2 となるように添加した。

【0158】また青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-(5-メチルウシドフェニル)-

5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-5} モル、 9.0×10^{-4} モル、 2.5×10^{-4} モル添加した。また青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モルと 2×10^{-4} モル添加した。またイラジエーション防止のために、乳剤層にイラジエーション防止染料を添加した。

(層構成) 以下に各層の組成を示す。数字は塗布量 (g /m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤、銀換算塗布量を表す。

【0159】

【表3】

第3表

支持体	
ゼラチン下塗りポリエチレンナフタレートフィルム	
第一層 (青感性乳剤層)	
前記の塩臭化銀乳剤L	0. 20
ゼラチン	1. 54
イエローカプラー (Y-1)	0. 35
発色用還元剤 (I-1)	0. 26
溶媒 (Solv-1)	0. 78
ETA-1	0. 05
第二層 (混色防止層)	
ゼラチン	1. 00
混色防止剤 (Cpd-1)	0. 08
溶媒 (Solv-1)	0. 25
溶媒 (Solv-2)	0. 15
溶媒 (Solv-3)	0. 13
第三層 (緑感性乳剤層)	
塩臭化銀乳剤M	0. 20
ゼラチン	1. 55
マゼンタカプラー (M-1)	0. 34
発色用還元剤 (I-1)	0. 26
溶媒 (Solv-4)	0. 78
ETA-1	0. 05

【0160】

【表4】

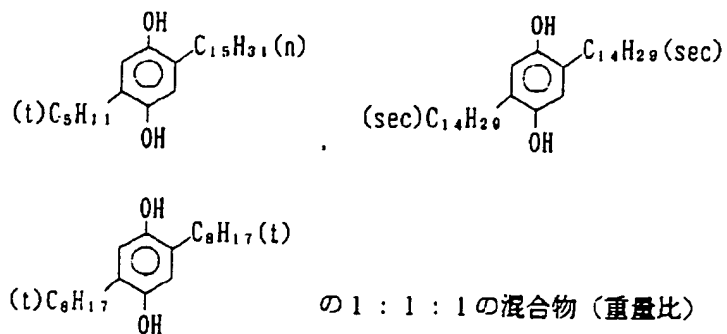
第4表

第四層（混色防止剤）	
ゼラチン	1. 0 0
混色防止剤（Cpd-1）	0. 0 8
溶媒（Solv-1）	0. 2 5
溶媒（Solv-2）	0. 1 5
溶媒（Solv-3）	0. 1 3
第五層（青感性乳剤層）	
塩臭化銀乳剤N	0. 2 0
ゼラチン	1. 5 0
シアンカプラー（C-1）	0. 2 9
発色用還元剤（I-1）	0. 2 8
溶媒（Solv-1）	0. 7 3
ETA-1	0. 0 5
第六層（紫外線吸収層）	
ゼラチン	0. 6 0
紫外線吸収剤（UV-1）	0. 5 7
色像安定剤（Cpd-2）	0. 0 8
溶媒（Solv-1）	0. 0 5
第七層（保護層）	
ゼラチン	1. 0 0
ポリビニルアルコールのアクリル変性重合体 （変性度17%）	0. 0 5
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤（Cpd-3）	0. 0 1

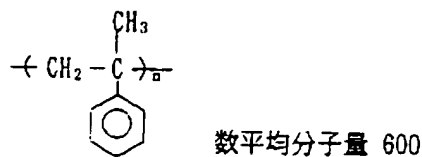
【0161】

【化24】

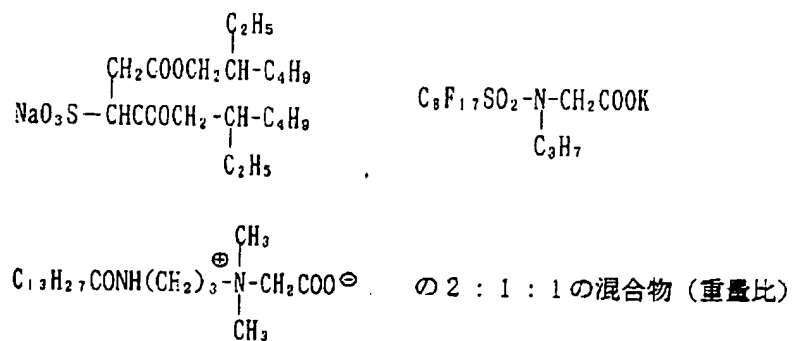
(Cpd-1) 混色防止剤



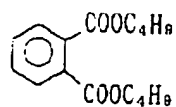
(Cpd-2) 色像安定剤



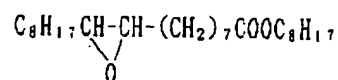
(Cpd-3) 界面活性剤



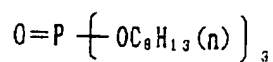
(Solv-2) 溶媒



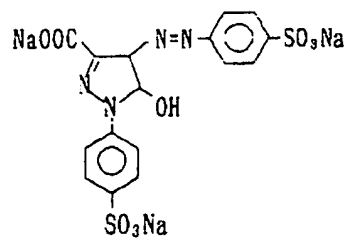
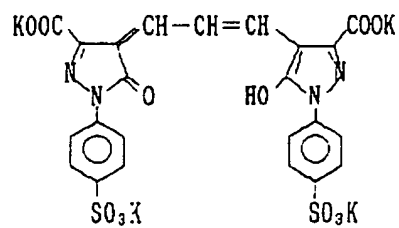
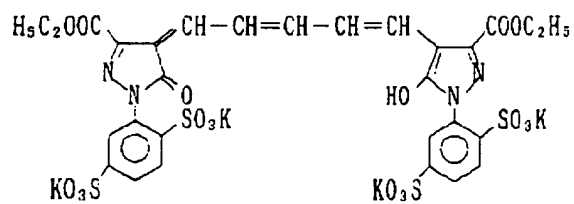
(Solv-3) 溶媒



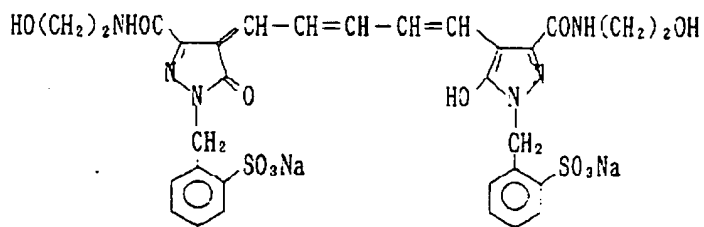
(Solv-4) 溶媒



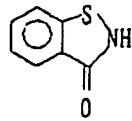
イラジエーション防止染料

(10mg/m²)(10mg/m²)(40mg/m²)

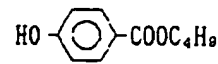
および

(20mg/m²)

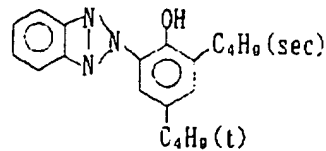
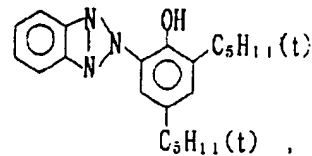
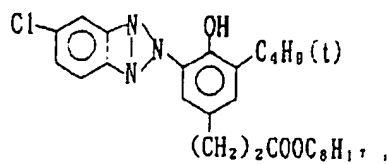
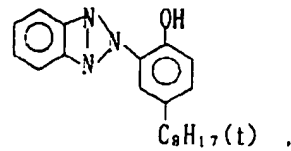
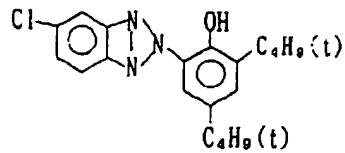
(C p d - 4) 防腐剤



(C p d - 5) 防腐剤



(U V - 1) 紫外線吸収剤



の 1 : 2 : 2 : 3 : 1 の混合物 (重量比)

【0164】＜アクチベーター現像＞感光材料301を通常の35mmのカラーネガフィルムのサイズに裁断、穿孔しカメラに装填して人物を撮影した。露光した感光材料を以下の処理を行った。

＜処理工程＞

アクチベーター現像 40℃ 1分

アクチベーター液(1)

水酸化テトラメチルアンモニウム (25%)

0.15mol / リットル

N, N'-ジメチルグアニジン

0.10mol / リットル

重炭酸ナトリウムを加えて

pH12.5 (25℃)

アクチベーター液(2)

水

80ml

リン酸カリウム

40g

ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル)

ヒドロキシルアミン

10g

KCl

5g

ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジスルホン酸 (30%)

40ml

水を加えて

1000ml

pH (25℃、水酸化カリウムにて)

12.5

【0166】

停止液

停止 40℃ 30秒

水洗 40℃ 1秒

乾燥 60℃ 2分

アクチベーター液は下記の(1)、(2)の両方を試験したが、いずれの処理液でも大差ない結果が得られた。

【0165】

酢酸

水を加えて

【0167】現像処理後、感光材料201上には、撮影した画像のネガ像が得られた。この、ネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム（株）製オートマチックカラープリンター12C4510で、富士写真フイルム（株）製フジカラーペーパーSUPER FAVに露光し、富士写真フイルム（株）製ミニラボチャンピオンFA120を用い、カラーペーパー用処理薬品CP40FAIIで標準処理を行った。ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。

【0168】また、得られたネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム（株）製のPICTROST AT330を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に読み取って出力した。この場合も、ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。

30g

1リットル

【0169】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光を拡散光を用いているネガフィルムスキャナー、ライノタイプ・ヘル社製Topazで読み取って、Apple Computer製Macintosh Quadra 840AVに転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、ビクトログラフィー3000で出力すると、良好な人物像のプリントが得られた。

【0170】実施例4

染料組成物は以下のように乳化分散物として調製し添加した。ロイコ染料と顔色剤および必要に応じてオイル(1)を秤量し、酢酸エチルを加え、約60℃に加熱溶解させ均一な溶液とし、この溶液100ccに対し、界面活性剤(1)を1.0g、約60℃に加熱した石灰処理ゼラチンの6.6%水溶液190ccを加え、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。表5に示した、2種類の染料分散物を作成した。

【0171】

【表5】

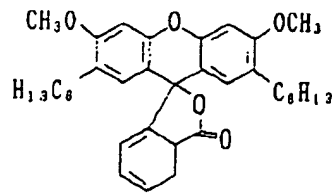
表5

化 合 物	イエローフィルター染料	アンチハレーション染料
ロイコ染料Y	5.32g	—
ロイコ染料B	—	4.5g
ロイコ染料M	—	0.58g
顔色剤	30.2g	15.1g
オイル(1)	—	10g
酢酸エチル	60g	75g

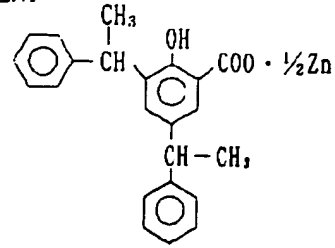
【0172】

【化27】

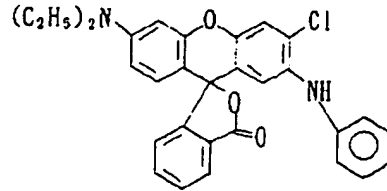
ロイコ染料Y



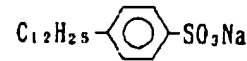
顕色剤



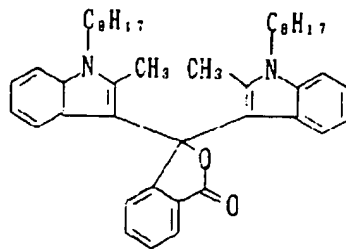
ロイコ染料B



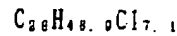
界面活性剤 (1)



ロイコ染料M



オイル (1)



【0173】感光性ハロゲン化銀乳剤の作り方について述べる。

【0174】感光性ハロゲン化銀乳剤(1)〔赤感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水700ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム2.5gおよび下記の薬品(A)15mgを加えて42℃に保温したもの)に、表6の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。次いで(I)、(II)液の添加終了8分後に色素のゼラチン分散物の水溶液(水160ml中にゼラチン1.9g、下記の色素(a)127mg、下記の色素(b)253mg、下記の色素(c)8mgを含み35℃に保温したもの)を添加した。2分後から

さらに表6の(III)液と(IV)液を同時に32分間等流量で添加した。

【0175】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン22g、下記の薬品(B)50mgを加えて、pHを6.2、pAgを7.8に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて68℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)、薬品(C)80mg、薬品(D)3gを加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.21μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0176】

【表6】

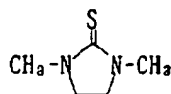
表6

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.19g	—	0.19g	—
KBr	—	9.9g	—	45.1g
NaCl	—	2.1g	—	5.4g
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 250ml	水を加えて 250ml

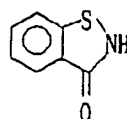
【0177】

【化28】

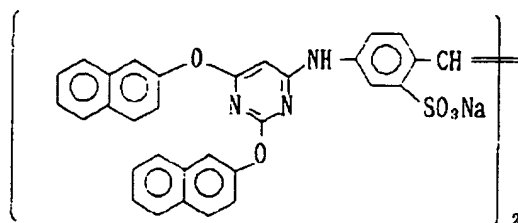
薬品 (A)



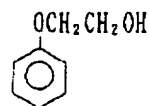
薬品 (B)



薬品 (C)



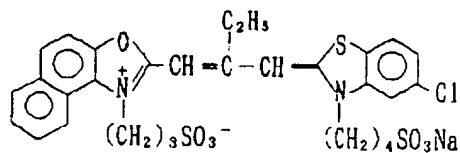
薬品 (D)



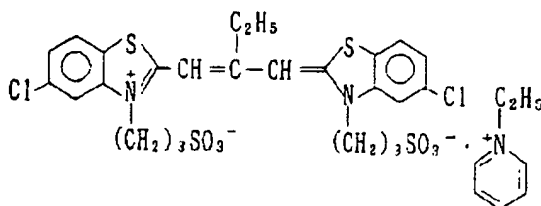
【0178】

【化29】

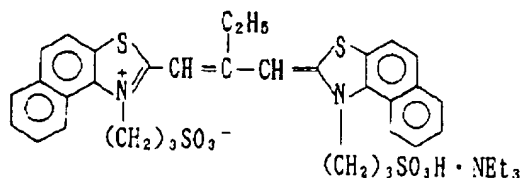
色素 (a)



色素 (b)



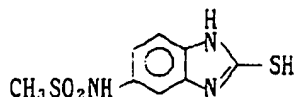
色素 (c)



【0179】

【化30】

カブリ防止剤 (I)



【0180】感光性ハロゲン化銀乳剤 (2) (赤感乳剤層用)

良く攪拌しているゼラチン水溶液 (水 700ml 中にゼラチン 20g、臭化カリウム 0.3g、塩化ナトリウム 9g および前記薬品 (A) 15mg を加えて 53℃ に保温したもの) に、表 7 の (I) 液と (II) 液を同時に 10 分間等流量で添加した。次いで (I)、(II) 液の添加終

了 6 分後に色素のゼラチン分散物の水溶液 (水 115ml 中にゼラチン 1.2g、前記の色素 (a) 77mg、前記の色素 (b) 153mg、前記の色素 (c) 5mg を含み 45℃ に保温したもの) を添加した。4 分後からさらに表 7 の (I) 液と (IV) 液を同時に 30 分間等流量で添加した。

【0181】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン 33g、前記の薬品 (B) 50mg を加えて、pH を 6.2、pAg を 7.8 に調整し 4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて 68℃ で最適に化学増感し、次いで前記カブリ防止剤 (I)、薬品 (C) 80mg、薬品 (D) 3g を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ 0.45μm の

単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【表7】

【0182】

表7

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.19g	—	0.19g	—
KBr	—	12.2g	—	42.0g
NaCl	—	2.6g	—	5.2g
	水を加えて 120ml	水を加えて 120ml	水を加えて 225ml	水を加えて 225ml

【0183】感光性ハロゲン化銀乳剤(3)〔緑感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水690ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム5gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて41℃に保温したもの)に、表8の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。10分後さらに表8の(III)液と(IV)液を同時に32分間等流量で添加した。また(II)、(IV)液の添加終了1分後に色素のメタノール溶液(メタノール47mlに下記の色素(d-1)2810mgと(d-2)57.3mgを含み30℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0184】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン、前記の薬品(B)50mg、薬品(D)3gを加えて、pHを6.2、pAgを7.8に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムを加えて60℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.23μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0185】

【表8】

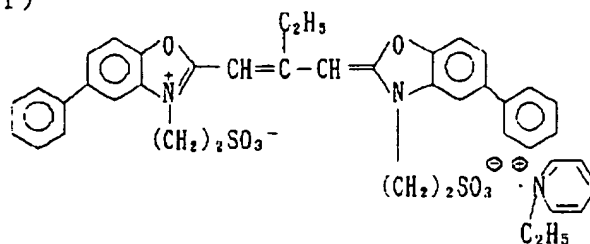
表8

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.06g	—	0.06g	—
KBr	—	4.9g	—	22.6g
NaCl	—	4.5g	—	16.6g
K ₂ IrCl ₆	—	0.008mg	—	—
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 240ml	水を加えて 240ml

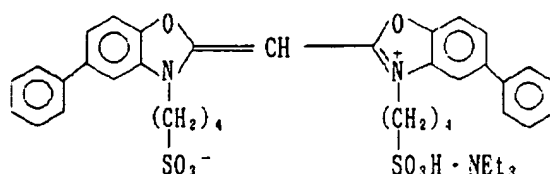
【0186】

【化31】

色素 (d-1)

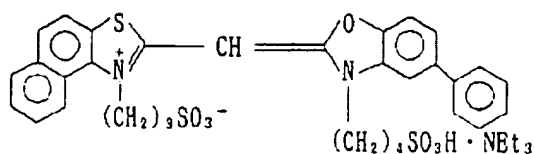


色素 (d-2)

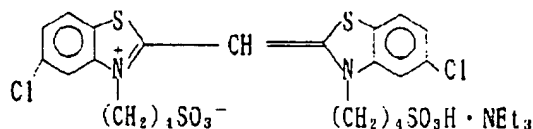


【化32】

色素 (e)



色素 (f)



【0187】感光性ハロゲン化銀乳剤(4)〔緑感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水710ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.3g、塩化ナトリウム9gおよび前記の薬品(A)7.5mgを加えて63℃に保温したもの)に、表9の(I)液と(II)液を同時に10分間等流量で添加した。10分後さらに表9の(III)液と(IV)液を同時に20分間等流量で添加した。また(III)、(IV)液の添加終了1分後に色素のメタノール溶液(メタノール35mlに前記の色素(d-1)210mgと(d-2)42.7mgを含み46℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0188】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン33g、前記の薬品(B)50mg、薬品

(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.2に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて60℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.45μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0189】

【表9】

表9

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	25.0g	—	75.0g	—
NH ₄ NO ₃	3.06g	—	0.06g	—
KBr	—	6.2g	—	21.1g
NaCl	—	5.6g	—	15.5g
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	—	4mg
	水を加えて 120ml	水を加えて 120ml	水を加えて 225ml	水を加えて 225ml

【0190】感光性ハロゲン化銀乳剤(5)〔青感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水690ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.5g、塩化ナトリウム5gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて46℃に保温したもの)に、表10の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。10分後さらに表10の(III)液と(IV)液を同時に18分間等流量で添加した。また(III)、(IV)液の添加終了1分後に色素の水溶液(水95mlとメタノール5ml中に、下記の色素(e)225mgと、下記の色素(f)225mgを含み30℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0191】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン22g、前記の薬品(B)50mg、薬品

(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.7に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムを加えて65℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.27 μ mの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0192】

【表10】

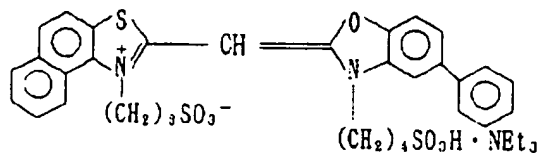
表10

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0g	—	80.0g	—
NH ₄ NO ₃	0.06g	—	0.06g	—
KBr	—	9.9g	—	45.0g
NaCl	—	—	—	7.8g
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	—	7mg
	水を加えて 110ml	水を加えて 110ml	水を加えて 240ml	水を加えて 240ml

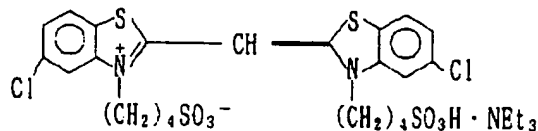
【0193】

【化32】

色素(e)



色素(f)



【0194】感光性ハロゲン化銀乳剤(6)〔青感乳剤層用〕

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水710ml中にゼラチン20g、臭化カリウム0.3g、塩化ナトリウム9gおよび前記の薬品(A)15mgを加えて59℃に保温したもの)に、表11の(I)液と(II)液を同時に8分間等流量で添加した。10分後さらに表11の(III)液と(IV)液を同時に18分間等流量で添加した。また(III)、(IV)液の添加終了1分後に色素の水溶液(水82mlとメタノール6ml中に、前記の色素(e)113mgと、前記の色素(f)113mgを含み40℃に保温したもの)を一括して添加した。

【0195】常法により水洗、脱塩した後石灰処理オセインゼラチン33g、前記の薬品(B)50mg、薬品

(D)3gを加えて、pHを6.0、pAgを7.7に調整し4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを加え、次にチオ硫酸ナトリウムと塩化金酸を加えて65℃で最適に化学増感し、次いで下記カブリ防止剤(1)を加えた後冷却した。このようにして平均粒子サイズ0.47 μ mの単分散立方体塩臭化銀乳剤635gを得た。

【0196】

【表11】

表 1 1

	(I) 液	(II) 液	(III) 液	(IV) 液
AgNO ₃	20.0 g	—	80.0 g	—
NH ₄ NO ₃	0.08 g	—	0.06 g	—
KBr	—	10.0 g	—	45.0 g
NaCl	—	4.2 g	—	5.5 g
	水を加えて 100 ml	水を加えて 100 ml	水を加えて 260 ml	水を加えて 260 ml

【0197】＜水酸化亜鉛分散物の調製方法＞一次粒子の粒子サイズが0.2 μmの水酸化亜鉛の粉末31g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1.6gおよびポリアクリル酸ソーダ0.4g、石灰処理オセインゼラチン8.5g、水158.5mlを混合し、この混合物をガラスビーズを用いたミルで1時間分散した。分散後、ガラスビーズを濾別し、水酸化亜鉛の分散物188gを得た。

【0198】＜カプラーの乳化分散物の調製方法＞表12に示す組成の油相成分、水相成分をそれぞれ溶解し、

60℃の均一な溶液とする。油相成分と水相成分を合わせ、1リットルのステンレス溶液中で、直径5cmのディスペンサーのついたディゾルバーにより、10000rpmで20分間分散した。これに、後加水として、表12に示す量の温水を加え、2000rpmで10分間混合した。このようにして、シアン、マゼンタ、イエローの3色のカプラー乳化分散物を調製した。

【0199】

【表12】

表 1 2 カプラー乳化物の構成

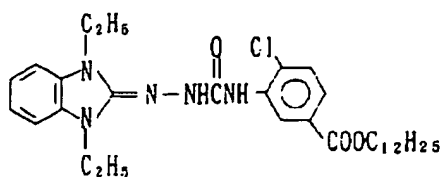
	化 合 物	イエロー	マゼンタ	シアン
油 相 成 分	イエローカプラー (Y-2)	5.82 g	—	—
	マゼンタカプラー (M-2)	—	5.15 g	—
	シアンカプラー (C-2)	—	—	4.95 g
	現像主薬 (A)	2.31 g	—	—
	現像主薬 (B)	—	1.88 g	—
	現像主薬 (C)	—	—	2.36 g
	高沸点有機溶媒 (6)	3.5 g	3.5 g	3.5 g
	カブリ防止剤 (5)	0.005g	0.005g	0.005g
	酢酸エチル	7g	7g	7g
水 相 成 分	シクロヘキサノン	2g	—	2g
	界面活性剤 (1)	0.25 g	0.25 g	0.25 g
	ゼラチン	3.26 g	3.26 g	3.26 g
	水	37.5 g	37.5 g	37.5 g
	乳化後加水	25 g	26 g	24 g

- かぶり防止剤 (5) は1%エタノール溶液として添加。
- 界面活性剤 (1) は5%水溶液で添加。
- 石灰処理ゼラチンは14%水溶液とし、50℃に加熱して溶解させたものを添加。

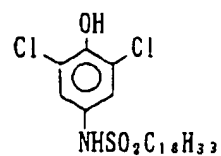
【0200】

【化33】

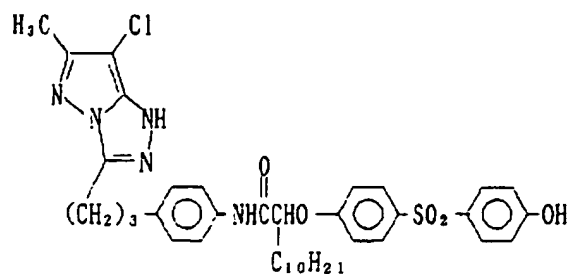
現像主薬 (A)



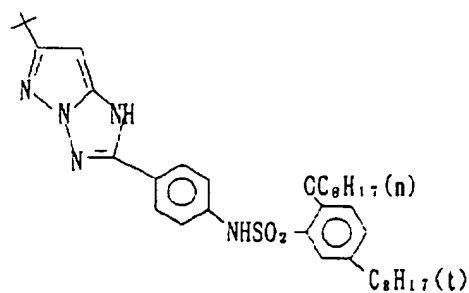
現像主薬 (B)



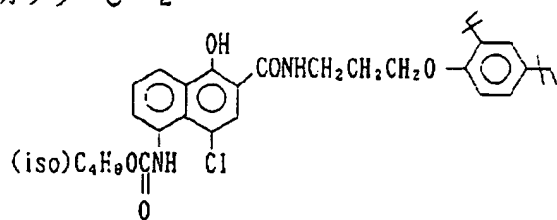
イエローカプラーY-2



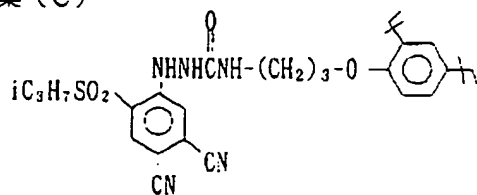
マゼンタカプラーM-2



シアンカプラーC-2



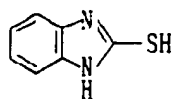
現像主薬 (C)



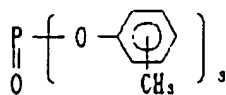
【0201】

【化34】

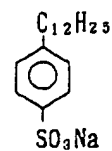
カブリ防止剤(5)



高沸点有機溶媒(6)



界面活性剤(1)



【0202】このようにして得られた素材を用いて、表
13、表14、表15に示す多層構成の熱現像カラー感
光材料401を作製した。

【0203】

【表13】

表13 感光材料401の構成

層 構 成	添 加 素 材	添加量 (mg/m ²)
第8層 保護層 (PCo)	石灰処理ゼラチン	1000
	マット剤 (シリカ)	200
	界面活性剤 (8)	18
	界面活性剤 (9)	5
	硬膜剤	210
	水溶性ポリマー (10)	90
第7層 中間層 (PCu)	石灰処理ゼラチン	1000
	界面活性剤 (8)	10
	界面活性剤 (9)	6
	水酸化亜鉛	1300
	水溶性ポリマー (10)	6
第6層 イエロー発色層 (BL)	石灰処理ゼラチン	2000
	青感性ハロゲン化銀乳剤 (1)	銀換算 500
	青感性ハロゲン化銀乳剤 (2)	銀換算 800
	イエローカプラー (Y-2)	1440
	現像主薬 (A)	570
	カブリ防止剤 (5)	1.5
	高沸点溶媒 (6)	1000
	界面活性剤 (1)	61
	水溶性ポリマー (10)	25

【0204】

【表14】

表14 (表13の続き)

層構成	添加素材	添加量 (mg/m ²)
第5層 中間層 (YF)	石灰処理ゼラチン	970
	界面活性剤 (8)	50
	界面活性剤 (9)	300
	水酸化亜鉛	400
	ロイコ染料Y	250
	顕色剤	1420
	界面活性剤 (1)	45
	水溶性ポリマー (10)	60
第4層 マゼンタ発色層 (GL)	石灰処理ゼラチン	1560
	緑感性ハロゲン化銀乳剤 (3)	銀換算 230
	緑感性ハロゲン化銀乳剤 (4)	銀換算 461
	マゼンタカプラー (M-2)	1140
	現像主薬 (B)	420
	カブリ防止剤 (5)	1.0
	高沸点溶媒 (6)	880
	界面活性剤 (1)	55
第3層 中間層 (RMC)	石灰処理ゼラチン	970
	界面活性剤 (8)	50
	界面活性剤 (9)	300
	水酸化亜鉛	400
	水溶性ポリマー (10)	60

[0205]

【表15】

表15 (表13の続き)

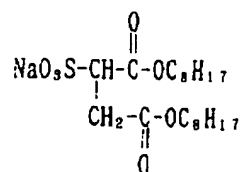
層構成	添加素材	添加量 (mg/m ²)
第2層 シアン発色層 (RL)	石灰処理ゼラチン	2000
	赤感性ハロゲン化銀乳剤 (5)	銀換算 400
	赤感性ハロゲン化銀乳剤 (6)	銀換算 250
	シアンカプラー (C-2)	920
	現像主薬 (C)	440
	カブリ防止剤 (5)	1
	高沸点溶媒 (6)	880
	界面活性剤 (1)	46
	水溶性ポリマー (10)	15
第1層 AH層	石灰処理ゼラチン	1000
	ロイコ染料B	221
	ロイコ染料M	28
	顕色剤	740
	オイル (1)	491
	界面活性剤 (1)	48

透明PETベース (102μm)

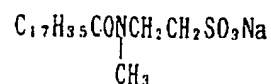
[0206]

【化35】

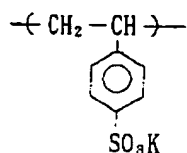
界面活性剤 (8)



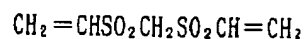
界面活性剤 (9)



水溶性ポリマー (10)



硬膜剤 (1)



【0207】作成した感光材料(401)を通常の35mmネガフィルムサイズに裁断、穿孔、カメラに装填し人物とマクベスチャートとを撮影した。この試料をピクトロスタット300を用い、処理した。すなわち、露光後の感光材料101を、ピクトロスタット300のドナーフィルムの感材面に、感光材料101の乳剤面が上になるように張り付け、ドナーフィルムのカセットに装填しピクトロスタット300のマガジンDにセットする。ピクトロスタットの露光機能を停止しておく。ピクトロスタット300のマガジンRには、第16表、表Aに示す処理シートR101を装填した。露光済みの感光材料の

張り付いたドナーフィルムを40℃に保温した水に2.5秒間浸した後、ローラーで絞り直ちに処理シートと膜面が接するように重ね合わせた。次いで吸水した膜面の温度が80℃となるように温度調節したヒートドラムを用い、17秒間加熱し処理シートを感光材料から引き剥がすと感光材料上に、撮影した人物像のネガ像が得られた。

【0208】使用した処理シートのR101の構成を表に示す。

【0209】

【表16】

第16表 処理材料R1C1の構成

層ナンバー	添 加 物	塗布量 (mg/m ²)
第4層	酸処理ゼラチン	220
	水溶性ポリマー(1)	30
	水溶性ポリマー(2)	200
	添加剤(1)	30
	硫化バラジウム	3
	硝酸カリウム	12
	マット剤(1)	10
	アニオン界面活性剤(1)	7
	アニオン界面活性剤(2)	7
	両性界面活性剤(1)	10
第3層	石灰処理ゼラチン	240
	水溶性ポリマー(2)	24
	硬膜剤(1)	130
	アニオン界面活性剤(3)	9
第2層	石灰処理ゼラチン	2400
	水溶性ポリマー(2)	360
	水溶性ポリマー(3)	700
	水溶性ポリマー(4)	600
	高沸点溶媒(1)	2000
	添加剤(2)	20
	ヒダントインカリウム	260
	ピコリン酸グアニジン	2910
	キノリン酸カリウム	225
	キノリン酸ナトリウム	180
	アニオン界面活性剤(3)	24
第1層	ゼラチン	280
	水溶性ポリマー(1)	12
	アニオン界面活性剤(1)	14
	硬膜剤(1)	185
支持体 PET支持体A (厚み63μm)		

【0210】

【表17】

表A 支持体Aの構成

層名称	組 成 物	重量 (mg/m ²)
表面下塗り層	ゼラチン	100
ポリマー層	ポリエチレンテレフタレート	62500
裏面下塗り層	メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-メタクリル酸共重合体	1000
	PMMAラテックス (平均粒径12μ)	120
		63720

【0211】

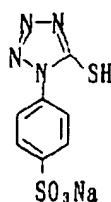
【0212】

【化36】

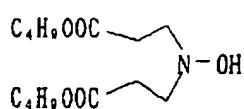
【化37】

- 水溶性ポリマー (1) κ-カラギナン
 水溶性ポリマー (2) スミカゲルL5H (住友化学製)
 水溶性ポリマー (3) デキストラン (分子量7万)
 水溶性ポリマー (4) MPポリマーMP102 (クラレ製)

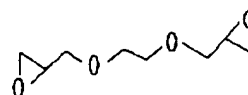
添加剤(1)



添加剤(2)

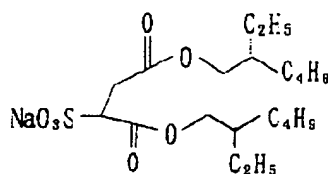


硬膜剤(1)



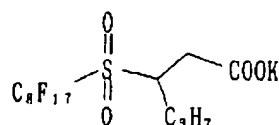
【0213】

アニオン界面活性剤(1)

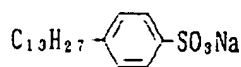


【化38】

アニオン界面活性剤(2)

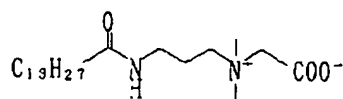


アニオン界面活性剤(3)



【0214】

両性界面活性剤(1)



【化39】

高沸点溶媒(1)

塩パラ40 (味の素(株)製)

マツト剤(1)

SYL01D79 (富士デヴィソン製)

【0215】現像処理後、感光材料401上には、撮影した画像のネガ像が得られた。この、ネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム(株)製オートマチックカラープリンター12C4510で、富士写真フイルム(株)製フジカラーペーパーSUPER FAVに露光し、富士写真フイルム(株)製ミラボチャンピオンFA120を用い、カラーペーパー用処理薬品CP40FAIIで標準処理を行った。ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、シャープネス、粒状性等、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。

【0216】また、得られたネガフィルムを通常のネガフィルムと同様に富士写真フイルム(株)製のPICTROST AT330を用い、そのNSEユニットで画像情報を光学的に

読み取って出力した。この場合も、ネガフィルム上にハロゲン化銀と現像銀が残っているにもかかわらず、シャープネス、粒状性等、良好なプリントが得られ、人物の肌色、マクベスチャート上の各色が再現できた。この例では、コンベンショナルカラー写真で使用する処理液は一切使用することなく、撮影からプリントまで行えた。

【0217】処理後の感光材料の画像情報を読み取り光を拡散光を用いているネガフィルムスキャナー、ライノタイプ・ヘル社製Topazで読み取って、Apple Computer製Macintosh Quadra 840AVに転送し、得られたデジタル情報を、画像処理後、ピクトログラフイー3000で出力すると、シャープネス、粒状性等、良好な人物像のプリントが得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/30		G 0 3 C	7/30
	7/46			7/46
G 0 6 T	1/00		H 0 4 N	1/00
H 0 4 N	1/00			1/04
	1/04	1 0 7	G 0 6 F	15/62
				G 1 0 7 Z 3 1 0 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)